ZUR CHEMIE DES 3,4-DIMETHYLENFURAN-2,5-DIYL

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Dieter Wittich

aus Kaufungen

(Kreis Kassel)

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547222_0028

ZUR CHEMIE DES

3,4-DIMETHYLENFURAN-2,5-DIYL

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Dieter Wittich
aus Kaufungen
(Kreis Kassel)

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. W.R. Roth

Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 12. 1982

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1977 bis Juli 1982 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Professor Dr. W. R. Roth danke ich für das Thema dieser Arbeit und die Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Inhaltsverzeichnis Seite

1. Einleitung 1

2. Synthese von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]-hepta-1,4-dien 15 6

2.1. Synthesen über Diallenether 7

2.1.1. Synthese von Bis-(2,2-dibrom-3-methylcyclopropyl)-ether 44 11

2.1.2. Reaktion von 44 mit Methyllithium 13

2.2. Synthesen über 2,3-Dimethylen-7-oxanorbornan 48 15

2.2.1. Synthese von 2,3-Diethyliden-7-oxanorbornan 49 17

2.2.2. Thermolyse von 49a 21

2.3. Synthesen über Sulfone 22

2.3.1. Versuch der Alkylierung von 3-Oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien-7-dioxid 64 25

2.3.2. Synthese von 6,8-Dimethyl-3-oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien-7-dioxid 46 26

2.3.3. Stereochemie von 46 33

2.3.4. Thermolyse von 46 36

2.3.5. Photolyse von 46 38

2.3.6. Photolyse von 3-Ethyl-4-vinylfuran 47 38

2.4. Synthesen über 3-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 85 40

2.4.1. Synthese von Octa-2,6-diin-4,5-epoxid 93 42

2.4.2. Thermolyse von Octa-2,6-diin-4,5-epoxid 93 49

2.4.3. Versuche zur Hydrierung von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 94 52

2.4.4. Umlagerung von 94 53

2.4.5. Hydrierung von 6-Methyl-7-methylen-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien 102 55

2.4.6. Stereochemie von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien 15 58

3. Thermolyse von 15a 61

4. Diskussion 65

5. Zur Chemie des 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]-hepta-1,4,6-triens 94 69

5.1. Spektroskopische Eigenschaften von 94 69

5.2. Photolyse von 94 72

5.3. Versuch der Photoaddition von 94 an Olefine 77

5.4. Reaktion von 94 mit Sauerstoff 78

5.5. Weitere Reaktionen von 94 80

6. Abfangreaktionen mit 3,4-Dimethylenfuran-2,5-diyl 14 83

7. Zusammenfassung 85

8. Beschreibung der Versuche 87

9. Literaturverzeichnis 160

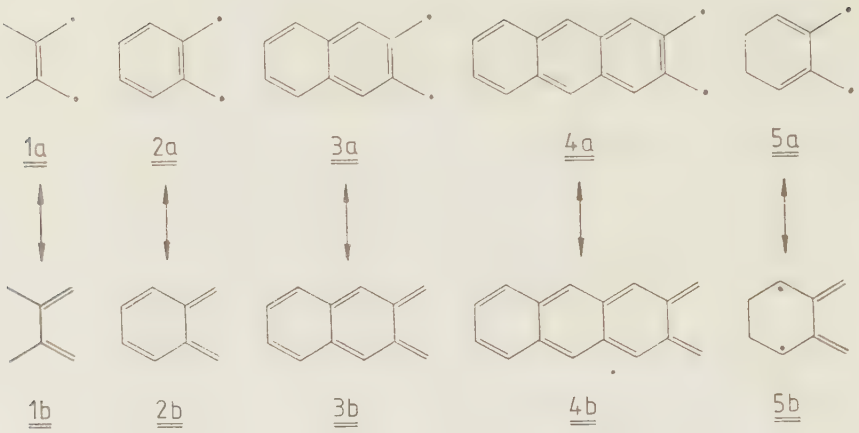
1. Einleitung

Eine große Zahl von Beispielen belegt, daß die Stereochemie elektrocyclischer Reaktionen im allgemeinen adäquat durch die Woodward-Hoffmann-Regeln beschrieben wird[1]). Nicht erfaßt werden definitionsgemäß die Reaktionen von Diradikalen.
Die Zahl von Molekülen mit halbbesetzten, energiegleichen obersten Molekülorbitalen ist jedoch gering, und ein Ausklammern dieser Verbindungen fällt nicht ins Gewicht.

Neben den echten Diradikalen[2]) kennen wir jedoch eine zahlenmäßig sehr viel größere Gruppe von Molekülen, die als Diradikaloide bezeichnet werden, und die dadurch ausgezeichnet sind, daß die HOMO-LUMO-Aufspaltung klein ist[3]). Der Diradikalcharakter ist dabei eine unmittelbare Funktion des Energieabstandes zwischen den Grenzorbitalen. Für diese Verbindungen sind die Woodward-Hoffmann-Regeln im Prinzip wieder anwendbar. Wir sollten jedoch erwarten, daß die Bedeutung der Orbitalsymmetriekontrolle hier mit zunehmendem Diradikalcharakter graduell abnimmt. Die vorliegende Arbeit versteht sich als Beitrag zu dieser Fragestellung.

Will man den Zusammenhang zwischen Diradikalcharakter und Orbitalsymmetriekontrolle untersuchen, dann braucht man Substanzen mit abgestuftem Diradikalcharakter, die der gleichen Reaktion zugänglich sind. Eine solche Verbindungsklasse stellen die o-Chinodimethane dar[4]).

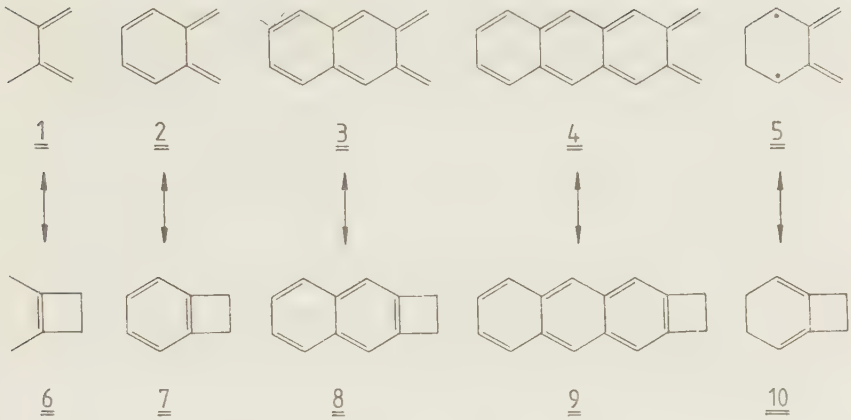
Schema 1: Verbindungen mit abgestuftem Diradikalcharakter



Wie die Resonanzstrukturen 2a bis 4a in Schema 1 erkennen lassen, muß mit zunehmender Anellierung eine immer größer werdende Resonanzenergie geopfert werden, um die Diradikalstruktur zu vermeiden.
Endglieder sind auf der einen Seite das 2,3-Dimethylencyclohexa-1,4-diyl 5, das nur noch als Diradikal formuliert werden kann[5-8]), und auf der anderen Seite das 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien 1, dessen Diradikalcharakter ein zu vernachlässigendes Gewicht besitzt[9]).

All diese Substanzen lassen sich durch thermische Anregung in die entsprechenden Cyclobutenderivate überführen, wobei das Gleichgewicht mal auf der einen und mal auf der anderen Seite liegt.

Schema 2: Cyclisierungsreaktionen

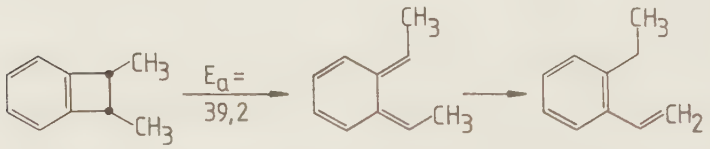


Wie ändert sich nun die Stereospezifität dieser Reaktion, wenn wir uns in dieser Reihe von Verbindungen von links nach rechts bewegen?

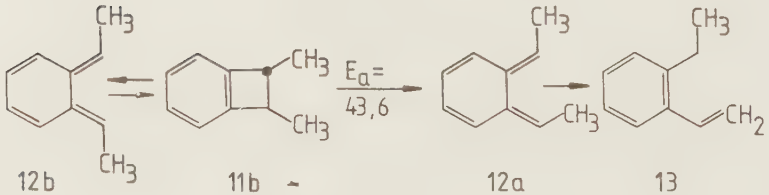
Für das Butadien 1 wissen wir, daß die Ringöffnung hier mit hoher Spezifität in einem konrotativen Sinn erfolgt. Brauman [10]) hat für das Dimethylcyclobuten angegeben, daß hier der erlaubte gegegüber dem verbotenen Prozess um ca. 15 kcal/mol bevorzugt ist.

Daß auch das o-Chinodimethan bevorzugt im konrotativen Sinn cyclisiert, wurde überzeugend von Huisgen[11]) demonstriert. Wie groß hier die Bevorzugung des erlaubten gegenüber dem verbotenen Prozess ist, wurde durch die kinetische Analyse der Umlagerung von cis- sowie trans-Dimethylbenzocyclobuten 11 [12]) ermittelt.

Die Umlagerung des cis- und des trans-Dimethylbenzocyclobutens 11 führt zum gleichen Produkt, dem 1-Ethyl-2-vinylbenzol 13. Die Aktivierungsenergien beider Prozesse sind jedoch sehr verschieden. Während die cis-Verbindung eine Aktivierungsenergie von E_a = 39,2 kcal/mol besitzt, erfordert die trans-Verbindung eine Aktivierungsenergie von E_a = 43,6 kcal/mol. Dieser Unterschied wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die konrotative Ringöffnung im Falle der cis-Verbindung zu einem Z,E-substituierten o-Chinodimethan 12a führt, das die geometrische Voraussetzung für die zum Endprodukt 13 führende 1,5-Wasserstoffverschiebung besitzt.



11a 12a 13



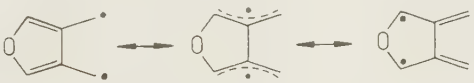
12b 11b 12a 13

Im Falle der trans-Verbindung 11b führt die konrotative Ringöffnung zu einem E,E-o-Chinodimethan 12b, dem keine andere Reaktion, als die Recyclisierung zum Benzocyclo-

buten 11b offen steht. Nur wenn gelegentlich eine disrotative Ringöffnung zum Z,E-konfigurierten o-Chinodimethan 12a erfolgt, kann es zur Bildung des Reaktionsproduktes 13 kommen, und diese Reaktion besitzt augenscheinlich eine deutlich höhere Aktivierungsschwelle.

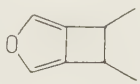
Der Vergleich der Aktivierungsschwellen für die Umlagerung von cis- und trans-Dimethylbenzocyclobuten erlaubt es damit, die Begünstigung von "erlaubter" gegenüber "verbotener" Ringöffnung zu ermitteln.

Auf dem Hintergrund dieser Untersuchungen war es nun von Interesse, analoge Reaktionen mit einem o-Chinodimethanderivat vorzunehmen, das einen sehr viel stärkeren Diradikalcharakter besitzt als 2. Eine solche Substanz sollte das Furanderivat 14 sein, das nur noch als Diradikal formuliert werden kann.



14

Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Synthese und Thermolyse von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]-hepta-1,4-dien 15.



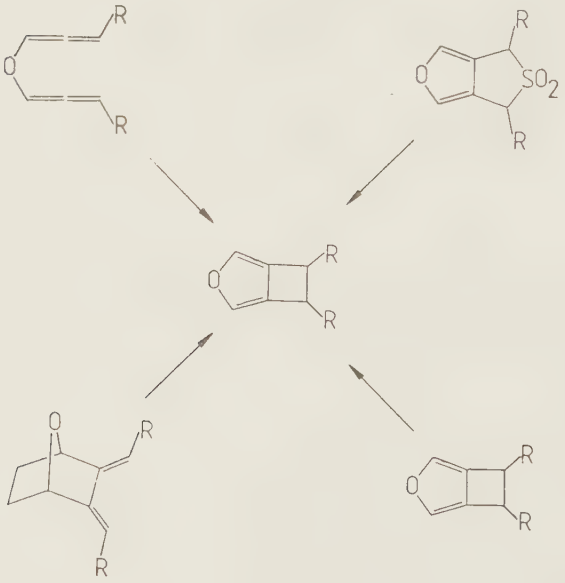
15

2. Synthese von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien 15

Für die Synthese des 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]-hepta-1,4-diens 15 sollten grundsätzlich vier Synthese-prinzipien anwendbar sein, die zum Teil für die Synthese des Grundkörpers 16 bzw. höher substituierter Derivate angewandt wurden.

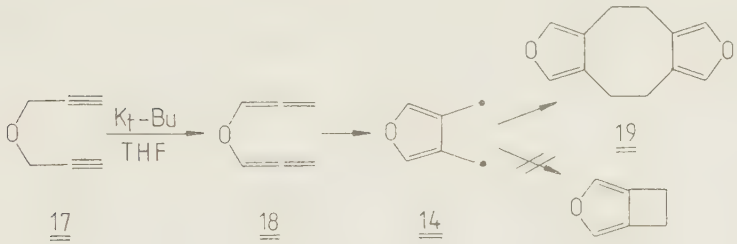
16

Schema 3: Synthesemöglichkeiten für Derivate von 16



2.1. Synthesen über Diallenether

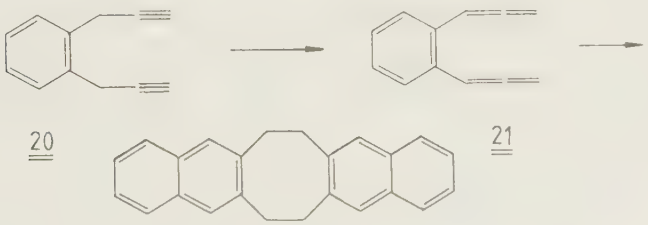
Das unsubstituierte Diallen 18, eine instabile Verbindung, entsteht durch Isomerisierung von Dipropargylether 17 durch Einwirkung von Kalium-t-butylat / THF bei Raumtemperatur[13-15]. 18 lagert sich bei Raumtemperatur über das postulierte Diradikal 14 in das Dimere 19 um:



17 18 14 19 16

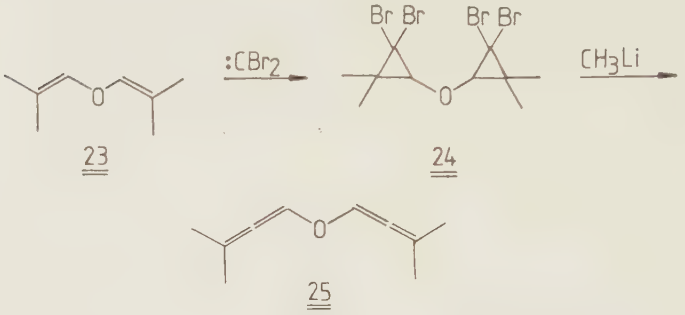
Die zu 16 führende Ringschlußreaktion konnte dabei nicht beobachtet werden.

Cyclisierung und anschließende Dimerisierung zeigt auch das Dipropargylsulfid[14-16], sowie das analoge Benzolderivat 20[17]:



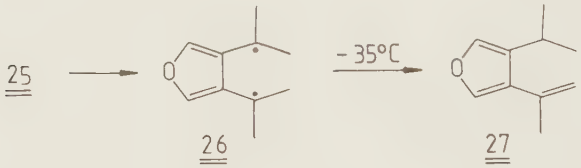
20 21 22

Die Tetramethylverbindung 25 versuchte Braverman[18]) auf folgendem Wege zu synthetisieren[14,20]):



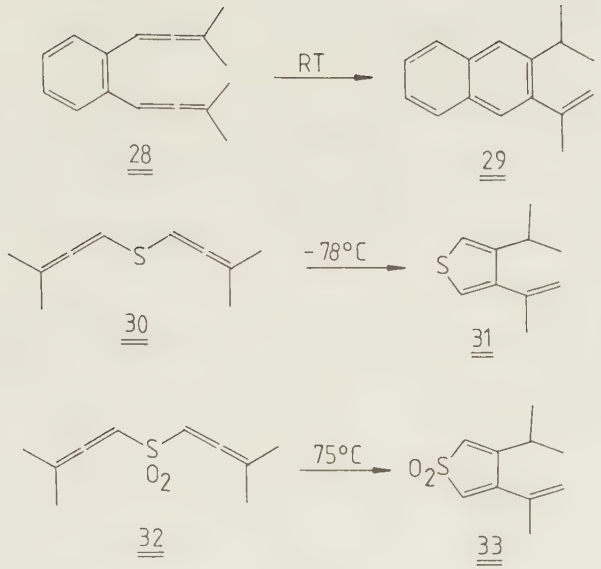
23 24 25

Der durch Umsetzung von 24 mit Methyllithium generierte Bis-(3,3-dimethylallen)-ether 25 konnte nicht isoliert werden. Es entstand lediglich das instabile Furanderivat 27, das sich durch eine 1,5-Wasserstoffverschiebung aus dem intermediären Diradikal 26 gebildet haben könnte:

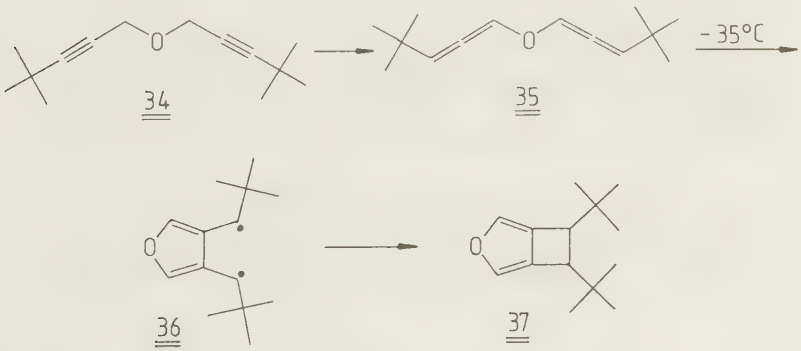


26 27

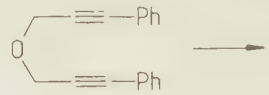
Eine hierzu analoge Reaktionsweise zeigt auch das Benzolderivat 28 (isolierbar), sowie das Sulfid 30 (nicht isolierbar), und das Sulfon 32 (stabil)[14,21]):



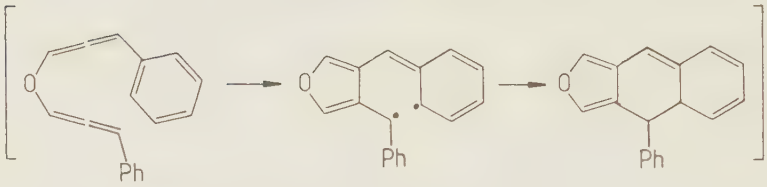
Das Ditertiärbutylradikal 36 zeigt als einzige Reaktion die Ringschlußreaktion zum Ditertiärbutylfurocyclobuten 37[13,15]. Hier besteht keine Möglichkeit mehr zur Wasserstoffverschiebung, und die Dimerisierung wird durch die großen Substituenten verhindert.

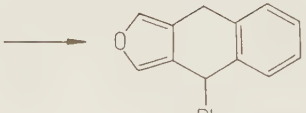


Derivate mit Phenylsubstituenten zeigen ebenfalls Umlagerungen. Als Beispiel sei die Reaktion des Bis-(3-phenylpropargyl)-ethers 38 angeführt[15,22,23]:



38





39

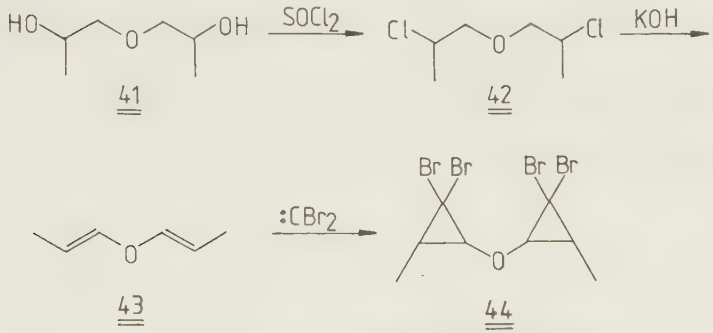
Wie diese Beispiele zeigen, bietet der Diallenether grundsätzlich einen Zugang zu dem gesuchten System. Es wird aber auch deutlich, daß das intermediäre Diradikal hoch reaktiv ist und an Stelle der Cyclisierung auch andere Stabilisierungsmöglichkeiten nutzen kann.

In Analogie zu den obigen Reaktionen sollte daher überprüft werden, ob 15 durch Thermolyse des Bisallens 40 zugänglich ist.

40 15

2.1.1. Synthese von Bis-(2,2-dibrom-3-methylcyclopropyl)-ether 44

Bei diesem Molekül bot sich der Syntheseweg über die Dibromcarbenaddition an Dipropenylether 43 an, der nach Halogenierung und Dehydrohalogenierung des käuflichen 2,2'-Dihydroxydipropylethers 41 erhältlich sein sollte[19]):



Die Chlorierung von 41 mit Thionylchlorid in Pyridin bei 0°C lieferte das Dichlorid 42 in einer Ausbeute von 73 %. Die Dehydrochlorierung von 42 über KOH-Pulver bei 190°C lieferte nur schlechte Ausbeuten[19]). Bei Erwärmen von 36 in einer gerührten Aufschlämmung von KOH-Pulver in Triethylenglykoldimethylether auf 190°C destillierte 43 im Gemisch mit chlorhaltigen Verbindungen ab. Fraktionierte Destillation ergab 43 als Isomerengemisch in einer Ausbeute von 51 %.

Für die Dibromcarbenaddition an 43 lieferte das Verfahren nach Skattebol[24]) ($CHBr_3$, 50 %ige wäßrige Natronlauge

mit Phasentransferkatalysator) geringe Ausbeuten.
21 % Ausbeute an Tetrabromid 44 brachte das Verfahren nach Doering und Hoffmann[25]), das mit einer Suspension von Kalium-t-butylat in Pentan arbeitet. Die Verbindung 44 fiel nach der Reinigung über eine Kieselgelsäule und anschließende Vakuumdestillation als viskose, leicht gelbliche Flüssigkeit an.
Die Struktur ist durch das Massenspektrum, das durch den Verlust eines Bromatoms die höchste Signalgruppe bei m/e = 359, 361, 363 und 365 zeigt, sowie NMR- und IR-Spektrum als Bis-(2,2-dibrom-3-methylcyclopropyl)-ether charakterisiert.

44

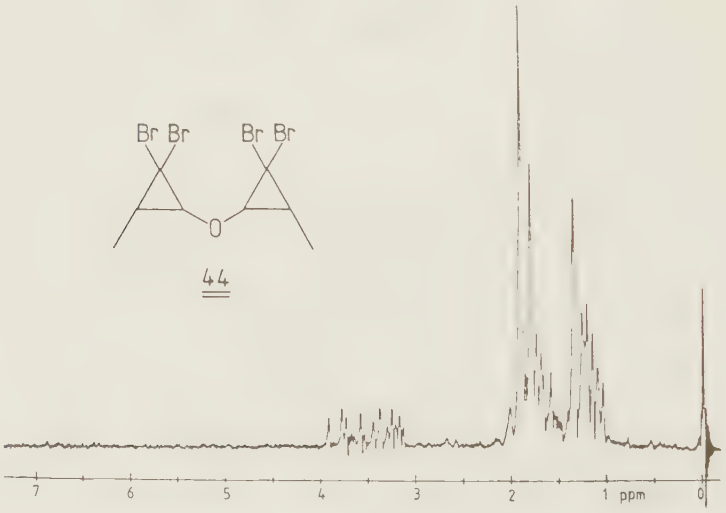


Abb. 1: ^{1}H-NMR-Spektrum von 44 (60 MHz, CCl_4)

Das NMR-Spektrum zeigt durch das Vorliegen von sechs Isomeren (ohne optische Isomere) komplexe Signale. Die Signalgruppe zwischen 3 und 4 ppm wird durch das zum Sauerstoff geminale H-Atom erzeugt, zwischen 1 und 2 ppm liegt das zweite Ringproton und die CH_3-Gruppe[20]).

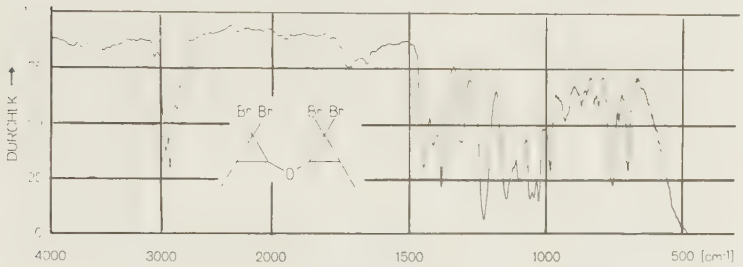


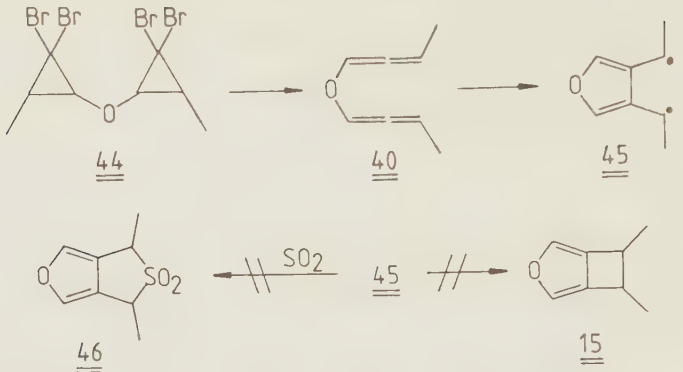
Abb. 2: IR-Spektrum von 44 (Film)

2.1.2. Reaktion von Bis-(2,2-dibrom-3-methylcyclopropyl)-ether 44 mit Methyllithium

Die Darstellung von Allenen durch Umsetzung von 1,1-Dibromcyclopropanen mit metallorganischen Basen ist ein bewährtes Verfahren[26]).

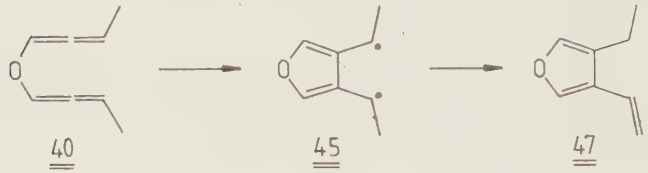
Die Umsetzung der Tetrabromverbindung 44 mit Methyllithium bei Temperaturen von -30 bis -50°C in argongesättigtem Ether bzw. Pentan in Argonatmosphäre brachte jedoch beim Aufarbeiten mit Wasser oder verdünnten Säuren ausschließlich schwarzes, polymeres Material, aus dem keine Verbindungen isoliert werden konnten. Auch das Einleiten von SO_2 zum Abfangen des im Übergangszustand gebildeten

Diradikals führte zu sofortiger Polymerisation:



Auch ein Zusatz von Hydrochinon zur Reaktionslösung führte weder zur Isolierung des Diallenethers 40, noch zum Ringschlußprodukt 15.

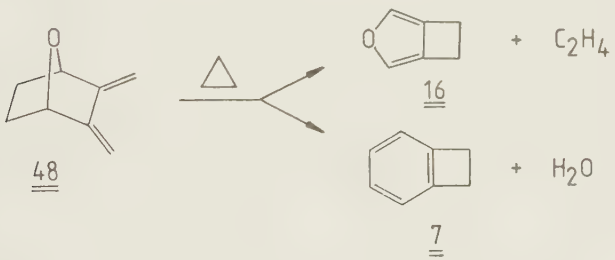
Deshalb wurde das Verfahren der Aufarbeitung geändert. Die Reaktionslösung wurde nach der Zugabe von Methyllithium und zwei Stunden Rühren bei -40°C langsam unter Vakuum (0,1 Torr) bei etwa 0°C über eine kurze Brücke in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage überdestilliert. Anschließend wurde der Ether unter Durchleiten von Argon abgetrieben. Eine geringe Menge einer braunen Flüssigkeit blieb zurück, die im NMR-Spektrum die typischen Signale von 3-Ethyl-4-vinylfuran 47 zeigte.



Offenbar ist unter den Reaktionsbedingungen die Umlagerung zu 47 gegenüber der Ringschlußreaktion bevorzugt. Das steht im Einklang mit den Beobachtungen an dem zweifach dimethylsubstituierten System 25.

2.2. Synthesen über 2,3-Dimethylen-7-oxanorbornan 48

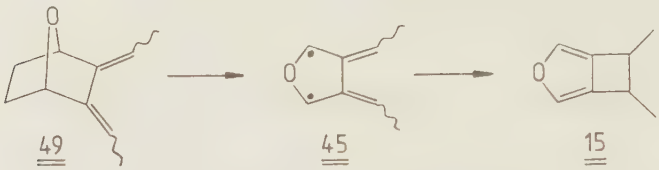
3-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien 16 läßt sich durch Thermolyse von 48 gewinnen, wobei 7 als Nebenprodukt anfällt[27]):



48 16 7

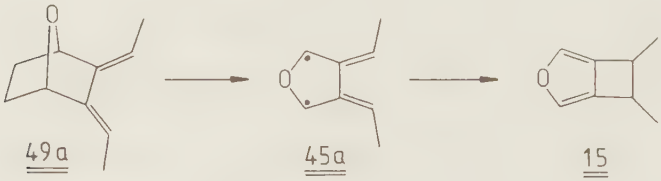
Während für die Entstehung von 16 eine konzertierte Retro-Diels-Alder-Reaktion angenommen wird, dürfte 7 über radikalische Zwischenstufen gebildet werden[27]).
Die Thermolyse von 48 wurde im flow-System bei niedrigem Druck (10^{-3} Torr) und Temperaturen zwischen 600 und 800°C durchgeführt (Umsatz ca. 2 bis 90 %).
Bei 650°C betrug die Ausbeute an 16 ca. 15 % und an 7 ca. 12 %. Durch saure katalytische Bedingungen im Pyrolyserohr bei tiefer Temperatur überwiegt stark die Bildung von 7.

In Analogie zur Darstellung des Grundkörpers 16 sollte 15 durch Fragmentierung des Dimethylenanalogen 49 zugänglich sein:



49 45 15

Da auch bei dieser Reaktion ein intermediäres Diallyl-Diradikal durchlaufen wird, muß im Hinblick auf die negativen Ergebnisse mit Diallenethern davon ausgegangen werden, daß auch hier bevorzugt die Stabilisierung des Diradikals durch 1,5-Wasserstoffverschiebung erfolgt. Um diese unerwünschte Reaktion zu unterdrücken, muß bei der Fragmentierung von einem E,E-konfigurierten Edukt 49a ausgegangen werden, das ein Diradikal 45a liefert, dessen Konfiguration für eine konzertierte Wasserstoffverschiebung ungeeignet ist:

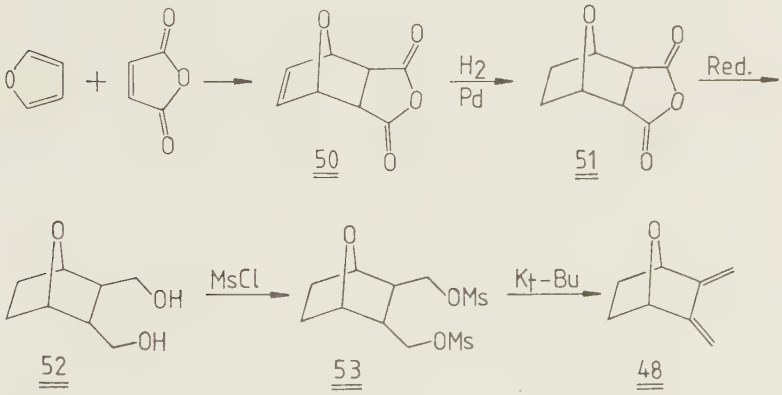


49a 45a 15

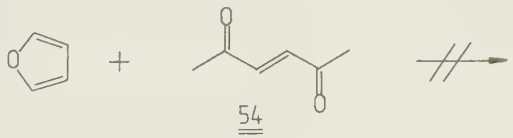
2.2.1. Synthese von 2,3-Diethyliden-7-oxanorbornan 49

Der Grundkörper 48 wurde auf dem in Schema 4 gezeigten Weg dargestellt.

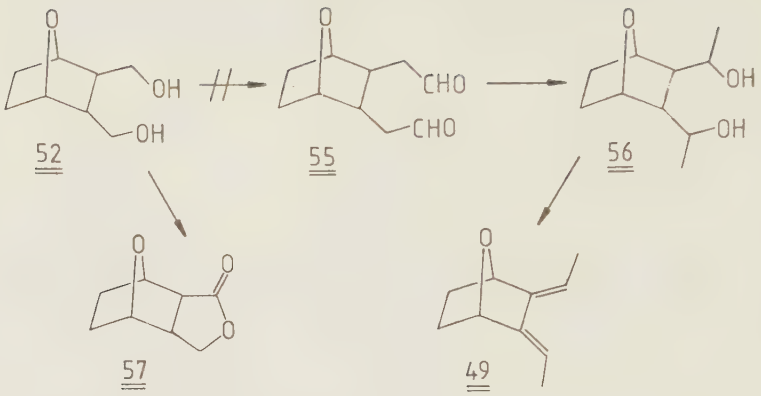
Schema 4: Darstellung von 48



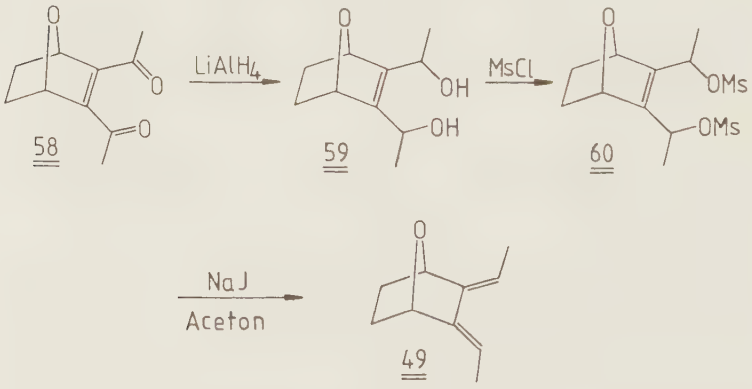
Ein analoger Reaktionsweg zur Darstellung von 49 mit Hex-3-en-2,5-dion 54 als Dienophil scheidet aus, da 54 nicht mit Furan reagiert.



Der Dialdehyd 55 sollte nach einer Grignard-Reaktion zum Diol 56 den Zugang zu 49 ermöglichen. Die Oxidation des Diols 52 führte jedoch nicht zu dem Dialdehyd 55. Die spektroskopischen Eigenschaften des Produktes weisen auf das Lacton 57 hin.



Aus einem anderen Syntheseweg stand jedoch 2,3-Diacetyl-7-oxanorborn-2-en 58 zur Verfügung, das nach Reduktion mit $LiAlH_4$, Bildung des Dimesylats und anschließende Finkelsteinreaktion mit Natriumjodid ebenfalls das 2,3-Diethyliden-7-oxanorbornan 49 liefern sollte:



Die Reduktion von 58 mit $LiAlH_4$ erzeugte das Diol 59 als hochviskose, farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute

von 64 %. Die Bildung des Dimesylates 60 ist von Nebenreaktionen begleitet, z. B. entstehen auch chlorierte Verbindungen. Über Schwierigkeiten bei der Mesylierung und Tosylierung des entsprechenden Zwischenproduktes bei der Darstellung von 48 berichten auch Vogel und Hardy[27]). 60, das in einer Rohausbeute von 42 % anfiel, wurde ungereinigt in der nachfolgenden Finkelsteinreaktion mit Natriumjodid in Aceton umgesetzt[28]).

2,3-Diethyliden-7-oxanorbornan 49 entstand dabei in einer Ausbeute von 25 % als farblose, klare Flüssigkeit, die bei ca. 40°C (0,01 Torr) destilliert werden konnte.

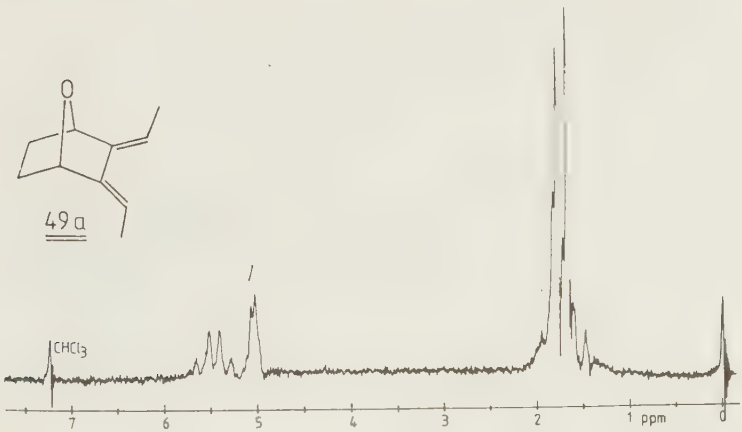
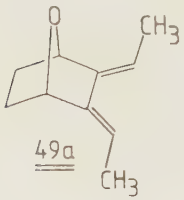


Abb. 3: ^{1}H-NMR-Spektrum von 49a (60 MHz, $CDCl_3$)

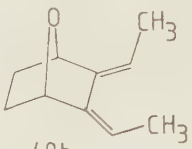
Die Struktur von 49 ist durch NMR-, IR- und Massenspektrum eindeutig belegt.

Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum geht hervor, daß 49 eine symmetrische Struktur besitzt und ihm danach eine E,E- bzw. Z,Z-Konfiguration zukommt. Das Z,E-Isomere 49b sollte für

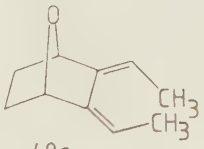
die olefinischen und die Brückenkopfprotonen zwei Signale bzw. Signalgruppen aufweisen.



49a



49b



49c

Im Hinblick auf die ungünstigen sterischen Wechselwirkungen der Methylgruppen in 49c dürfte es sich um das gesuchte E,E-Isomere 49a handeln.

Das Massenspektrum zeigt durch den starken Peak bei m/e = 122 die leichte Abspaltbarkeit von Ethylen an.

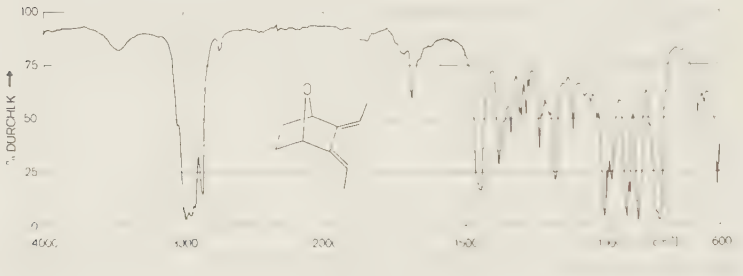
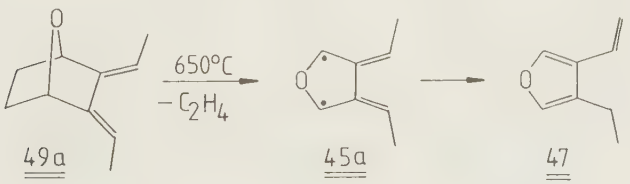


Abb. 4: IR-Spektrum von 49a (Film)

2.2.2. Thermolyse von E,E-2,3-Diethyliden-7-oxanorbornan 49a

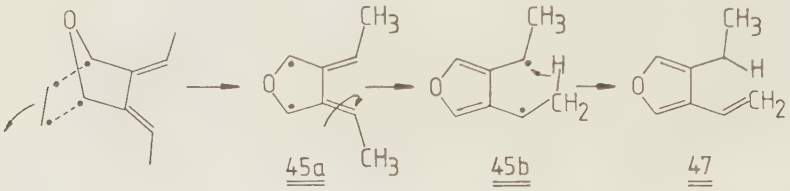
Die Thermolyse von 49a wurde in einem flow-System durchgeführt, bestehend aus einem Quarzrohr mit Quarzsplitterfüllung, das mit einem Röhrenofen beheizt werden konnte. Am oberen Ende des Rohres befand sich ein Gummiseptum, am unteren Ende ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Kolben, der mit einer Vakuumpumpe verbunden war (Abb. 52, Seite 118).
49a wurde als ca. 10 %ige Lösung in Aceton-d_6 bei 650°C durch das Septum in das evakuierte Rohr (0,01 Torr) eingespritzt. Die aufgefangene dunkle Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.
Der Umsatz war bei dieser Temperatur erwartungsgemäß niedrig. Er betrug ca. 10 %.
Im NMR-Spektrum konnte neben nicht umgesetztem 49a 3-Ethyl-4-vinylfuran 47 nachgewiesen werden. Hinweise auf die Entstehung von Dimethylfurocyclobuten 15 waren nicht vorhanden. Neben 47 waren nicht weiter identifizierte Verbindungen, wahrscheinlich auch Benzolderivate, entstanden.



49a 45a 47

Offenbar ist unter Thermolysebedingungen in der Gasphase das primär gebildete E,E-Diradikal 45a nicht konfigurati-

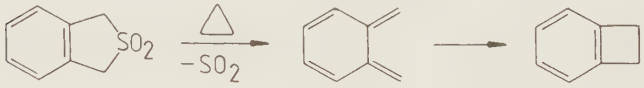
onsstabil und erfährt eine Isomerisierung zu 45b, welches dann unter 1,5-Wasserstoffverschiebung zu 47 weiterreagiert.



45a 45b 47

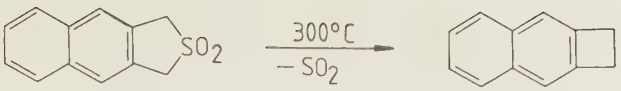
2.3. Synthesen über Sulfone

Die Addition von SO_2 an Butadien und seine Cycloreversion sind sehr glatt verlaufende Prozesse, die nomalerweise unter sehr milden Bedingungen ablaufen[29]).
Höhere Temperaturen sind erforderlich, wenn dabei ein aromatisches System angegriffen wird. Demonstriert wurde dies am Sulfon 61. Erhitzen in der Gasphase auf 400 bis 500°C führt zur Abspaltung von SO_2[30]). Das entstehende o-Chinodimethan stabilisiert sich zu Benzocyclobuten 7:



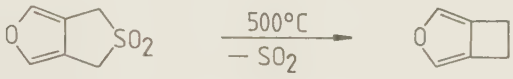
61 2 7

Auch bei der Thermolyse in Lösung wird SO_2 abgespalten, es entsteht jedoch das Dimere von 2.
Dagegen liefert das naphtoanaloge Sulfon 62 unter diesen Bedingungen das entsprechende Cyclobutenderivat 63[31]):



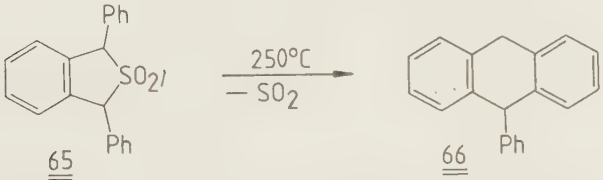
62 63

Als einziges Furanderivat wurde das Furocyclobuten 16 aus dem Sulfon 64 durch Gasphasenthermolyse bei 400 bis 550°C dargestellt[32]):



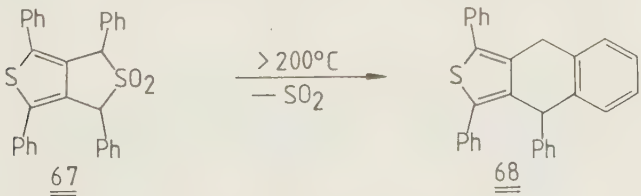
64 16

Substituierte Sulfone wurden ebenfalls untersucht. Das diphenylsubstituierte Sulfon 65 liefert bei Thermolyse in Lösung das Umlagerungsprodukt 66[32]).



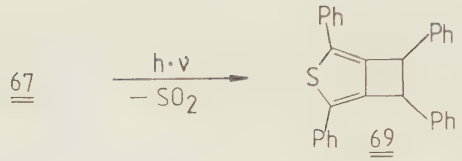
65 66

Eine analoge Reaktion zeigt das Thiophenderivat 67[34]):

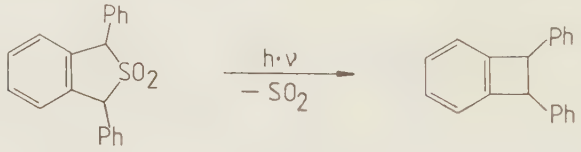


67 68

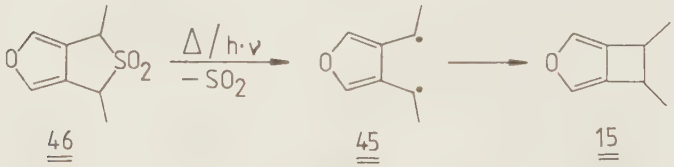
Bestrahlung mit UV-Licht von 67 generiert das substituierte Cyclobutenderivat 69:



Die Generierung substituierter Cyclobutene durch photochemische SO_2-Abspaltung ist durch weitere Beispiele belegt[79,80]:



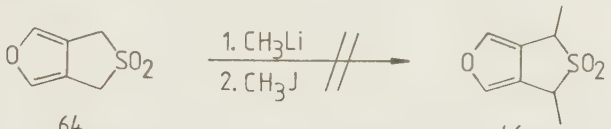
Die Tatsache, daß Bestrahlung von Sulfonen SO_2-Abspaltung bewirken und anschließend Cyclisierung erfolgen kann, sowie die deutlich niedrigere Pyrolysetemperatur, verglichen mit dem Norbornansystem 49, lassen die Überprüfung dieses Syntheseweges sinnvoll erscheinen.



Die Photolyse oder Thermolyse des dimethylsubstituierten Sulfons 46 sollte zum Dimethylfurocyclobuten 15 führen.

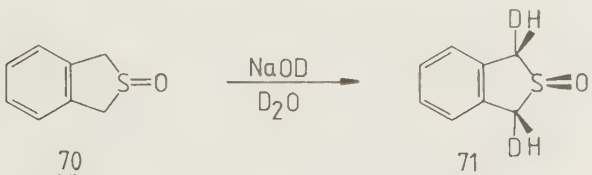
2.3.1. Versuch der Alkylierung von 3-Oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien-7-dioxid 64

Da geringe Mengen des Sulfons 64 zur Verfügung standen, wurde versucht, durch Alkylierung den direkten Zugang zu dem substituierten Sulfon 46 zu erhalten.
64 wurde bei -78°C in trockenem THF mit Methyllithium versetzt und nach 10 min Rühren langsam Methyljodid zugetropft. Nach weiteren 10 min wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt.
Nach dem Aufarbeiten wurde die Ausgangsverbindung vollständig zurückgewonnen.



64 46

Ähnliche Versuche mit n-Butyllithium erwiesen 64 als resistent gegen basischen Angriff.
Im Gegensatz dazu sind die benzylischen H-Atome im Sulfoxid 70 offenbar acide genug, um unter basischen Bedingungen H-D-Austausch zu zeigen[35]) (trans zur S-O-Bindung):

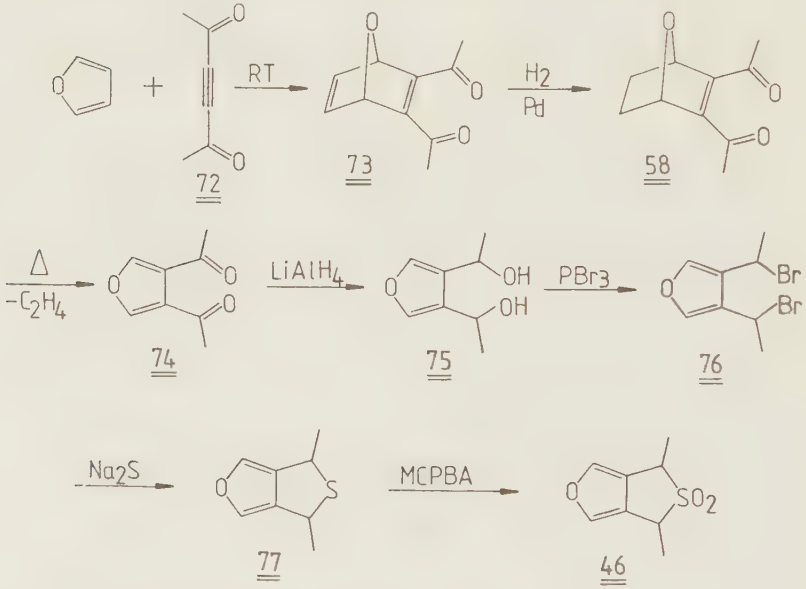


70 71

2.3.2. Synthese von 6,8-Dimethyl-3-oxa-7-thiabicyclo-[3.3.0]octa-1,4-dien-7-dioxid 46

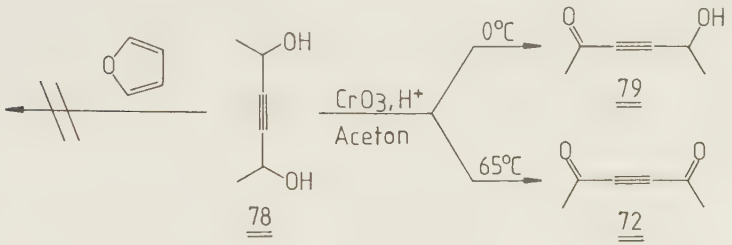
Als präparativer Zugang zum Sulfon 46 bietet sich in Analogie zur Darstellung der unsubstituierten Verbindung 64, wo Furan und Acetylendicarboxylat die Ausgangsverbindungen waren[32,36-39]), der in Schema 5 skizzierte Weg an.

Schema 5: Syntheseweg zum Sulfon 46



Zur Verfügung stand das 2,5-Dihydroxyhex-3-in 78, das als elektronenreiche Verbindung keine dienophilen Eigenschaften besitzt und keine Diels-Alder-Reaktion mit Furan eingeht. Das Diketon 72 dagegen sollte ähnlich dienophil sein wie Acetylendicarboxylat.

Oxidationsversuche an 78 mit CrO_3/H_2SO_4/Aceton bei 0°C[40]) führten ausschließlich zur einseitig oxidierten Verbindung 79, die ebenfalls nicht mit Furan reagiert. Auch das von Goldschmidt und Zoebelein[41]) angegebene Verfahren ist nicht erfolgreich. Erst Temperaturen, die für dieses Oxidationssystem ungewöhnlich hoch sind (60 bis 65°C), führten zum Diketon 72.



72 ist eine hochreaktive Verbindung mit stechendem Geruch, die in konzentrierter Form sehr schnell unter Erwärmung polymerisiert. Wenn Destillation vermieden wird, lassen sich Ausbeuten von 66 % erzielen.

Die [2+4]-Addition an Furan erfolgt spontan unter Erwärmung. Wenn das Reaktionsgefäß im Wasserbad auf Raumtemperatur gekühlt wird, verläuft die Reaktion langsam innerhalb von 3 Stunden.

Das Addukt 73 läßt sich mit H_2/Pd leicht hydrieren. Dabei wird zuerst die unsubstituierte Doppelbindung angegriffen. Die zweite Doppelbindung wird danach ohne deutlichen Übergang hydriert. Bei rechtzeitiger Unterbrechung der Hydrierung kann 58 in 95 %iger Ausbeute erhalten werden. 2,3-Diacetyl-7-oxanorborn-2-en 58 ist eine leicht viskose

73

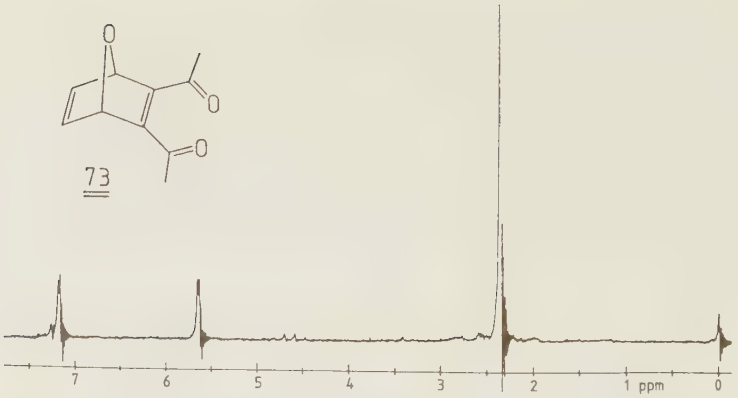


Abb. 5: ^{1}H-NMR-Spektrum von 73 ($CDCl_3$, 60 MHz)

58

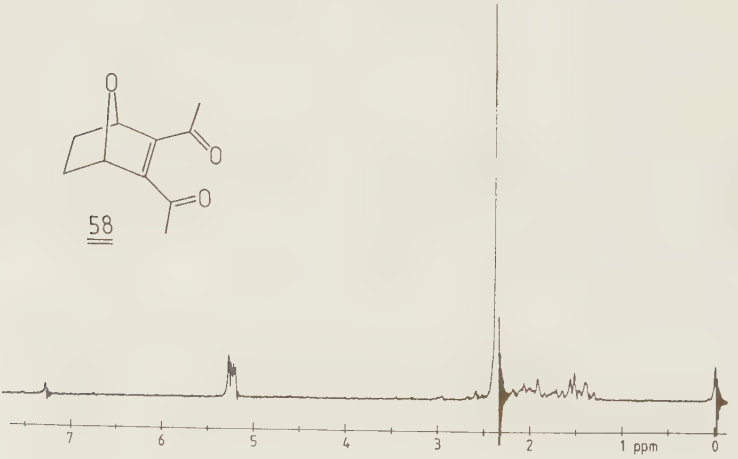


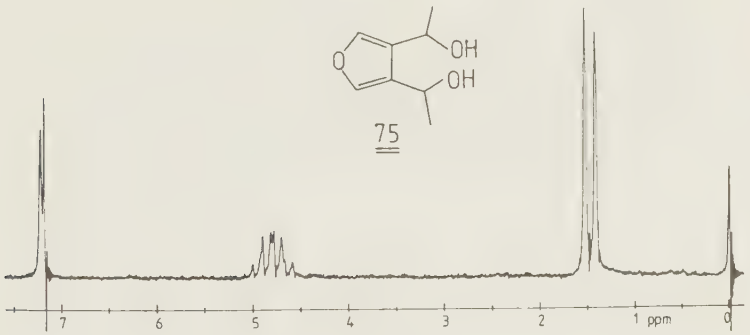
Abb. 6: ^{1}H-NMR-Spektrum von 58 ($CDCl_3$, 60 MHz)

Flüssigkeit. Sie kann bei ca. 90°C (0,01 Torr) destilliert werden (Kurzweg).

Erwärmt man 58 in Substanz unter Rühren in Schutzgasatmosphäre auf 180 bis 200°C, so beginnt eine Gasentwicklung.

In einer Retro-Diels-Alder-Reaktion spaltet 58 Ethylen ab und bildet dabei 2,4-Diacetylfuran 74. Dieses kann nach ca. 40 min aus dem schwarz gewordenen Thermolyserückstand durch Destillation in 46 %iger Ausbeute gewonnen werden. 74 ist eine farblose, klare Flüssigkeit, die bei 59°C (0,01 Torr) siedet.

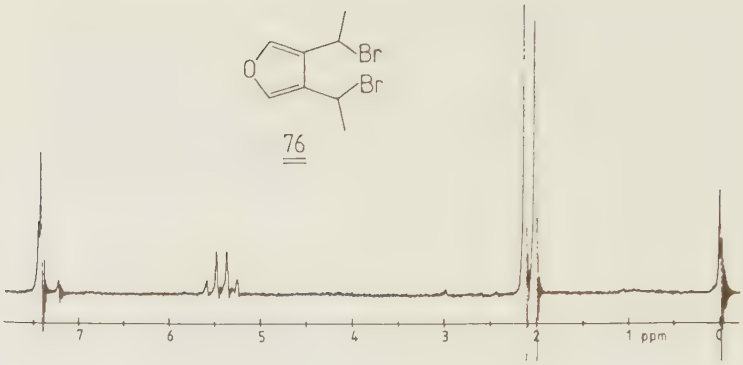
Durch Reduktion mit $LiAlH_4$ in der üblichen Arbeitsweise entsteht aus 74 in guter Ausbeute (87 %) das Diol 75, eine farblose, klare Flüssigkeit, die bei 86°C (0,01 Torr) destilliert werden kann.



75

Abb. 7: ^{1}H-NMR-Spektrum von 75 ($CDCl_3$, 60 MHz)

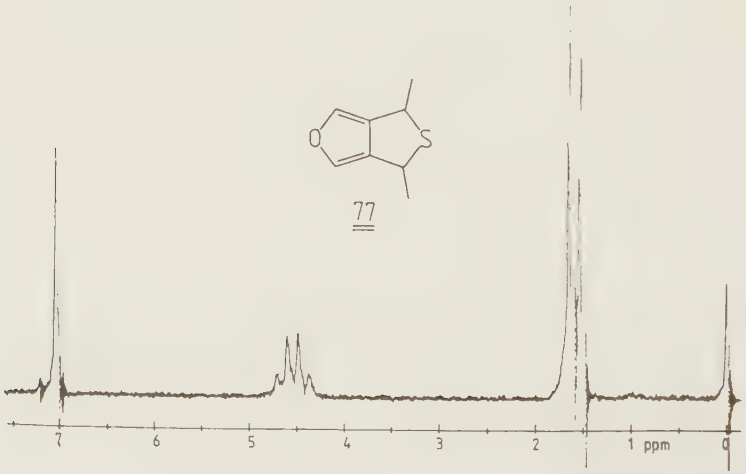
75 läßt sich bei Temperaturen unter 0°C mit PBr_3 in Chloroform zu dem Dibromid 76 umsetzen. 76 fällt nach Aufarbeitung als weiße, kristalline Substanz in einer Ausbeute von 81 % an. 76 ist reaktiv und muß bei tiefer Temperatur gelagert werden.



76

Abb 8: ^{1}H-NMR-Spektrum von 76 ($CDCl_3$, 60 MHz)

Die Reaktion mit Na_2S kann wegen der Reaktionsfähigkeit von 76 nicht in Ethanol, wie bei analogen Systemen[30-32] durchgeführt werden. Bei Berührung mit Ethanol werden spontan die Bromatome durch Ethoxygruppen ausgetauscht. Die Reaktion konnte jedoch erfolgreich in Dimethylsulf-

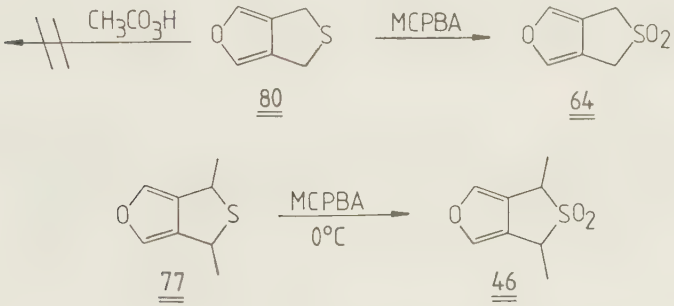


77

Abb. 9: ^{1}H-NMR-Spektrum von 77 ($CDCl_3$, 60 MHz)

oxid (DMSO) durchgeführt werden. Das Sulfid 77 fällt in 63 %iger Ausbeute als farblose, klare Flüssigkeit an, die bei 64°C (0,01 Torr) destilliert werden kann.

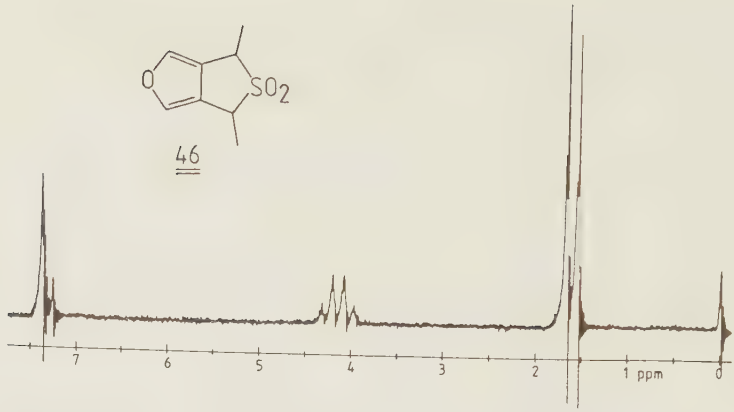
Da die Oxidation von Sulfiden zu Sulfonen mit Peressigsäure[30,31]) nicht auf das unsubstituierte Sulfid 80 übertragen werden konnte[32]), sondern nur die Oxidation mit m-Chlorperbenzoesäure zum Ziel führte, wurde auch das Sulfid 77 mit MCPBA umgesetzt.



80 64 77 46

Dies führte in 76 %iger Ausbeute zum Sulfon 46, einer weißen, festen Substanz, die aus CCl_4 umkristallisiert werden kann.

46 ist durch seine intensiven IR-Banden bei 1130 und 1320 cm^{-1} als Sulfon ausgewiesen. Die Struktur wird weiter durch das Massenspektrum gestützt, das neben dem M^+-Peak (m/e = 186) als Basispeak den durch Verlust von SO_2 entstehenden Peak von m/e = 122 aufweist, sowie das ^1H-NMR-Spektrum.



46

Abb. 10: ^{1}H-NMR-Spektrum von 46 ($CDCl_3$, 60 MHz)

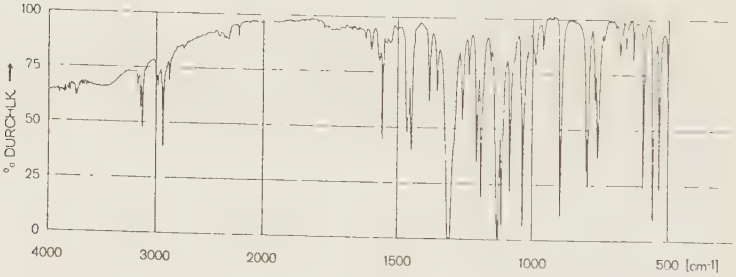
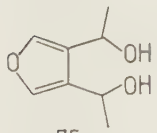


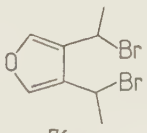
Abb. 11: IR-Spektrum von 46 (KBr)

2.3.3. Stereochemie von 6,8-Dimethyl-3-oxa-7-thia-bicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien-7-dioxid 46

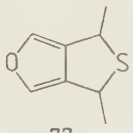
Die Stellung der Methylgruppen zueinander im Sulfon 46 wird bereits bei der Reduktion des Diketons 74 zum Diol 75 festgelegt, vorausgesetzt, daß die folgenden Reaktionsschritte stereospezifisch ablaufen. Im NMR-Spektrum des Diols 75 erzeugen die zur Hydroxygruppe geminalen Wasserstoffatome aus meso-Verbindung und Racemat zwei Quartetts, die sich überlagern, sowie zwei Signale für die Furanprotonen.



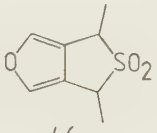
75



76



77



46

In dem NMR-Spektrum des aus 75 abgeleiteten Dibromids 76 sind keine Hinweise auf isomere Verbindungen enthalten, während das NMR-Spektrum des Sulfids 77 deutlich zwei Dubletts für die Methylgruppen zeigt, ebenso wie das Sulfon 46.

46 enthält einen Anteil von ca. 30 % eines Isomeren, das die Methylsignale bei wenig tieferem Feld zeigt.

Erwärmt man das Sulfon in $CDCl_3$-Lösung zusammen mit MSA auf 75°C, so sind nach drei Stunden etwa 75 bis 80 % von 46 abreagiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum weist auf eine Addition unter gleichzeitiger Abspaltung von SO_2 hin. Die entstehende Verbindung 81a ist asymmetrisch, zu

erkennen an zwei Singuletts für die Brückenkopf-H-Atome (5,1 u. 5,5 ppm) und zwei sich überlagernden Quartetts für olefinische Protonen (5,8 u. 5,9 ppm). Die beiden Dubletts der Methylgruppen (1,8 u. 1,9 ppm) erscheinen im 80 MHz-Spektrum als Triplett.

Die Stereochemie der Addition von MSA scheint einheitlich zu sein, da nur ein Signal für die in α-Stellung zur Anhydridgruppe stehenden Wasserstoffatome vorhanden ist. Eine zwingende Aussage über die exo- oder endo-Stellung dieser Gruppe kann jedoch nicht gemacht werden.

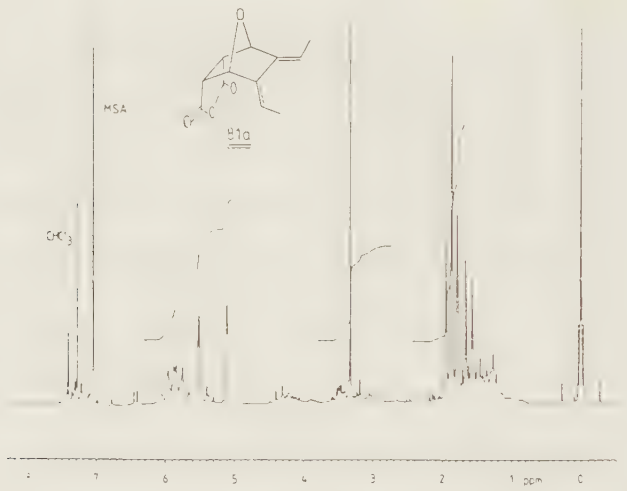
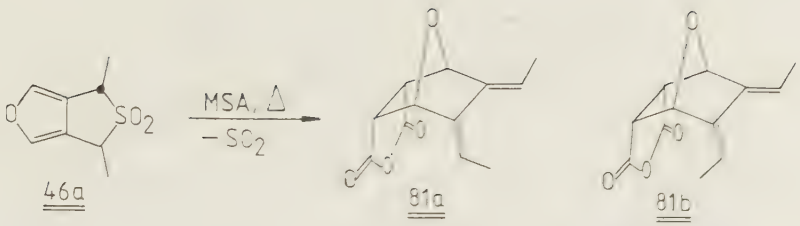


Abb. 12: ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 46 mit MSA ($CDCl_3$, 80 MHz). Die Signale bei 1,6; 4,4 u. 7,4 ppm stammen von der Ausgangsverbindung.



46a 81a 81b

Unter der Voraussetzung, daß SO_2 stereoselektiv in einer stereospezifischer symmetrieerlaubten linearen cheletropen Reaktion ausgetreten ist[1], folgt dies den Schluß zu, daß die Hauptmenge des Sulfons als trans-Dimethylverbindung vorgelegen haben muß.

Die symmetrische Verbindung 81a, die aus dem cis-Anteil des Sulfons 46b entstanden sollte, ist in dem Spektrum nicht zu identifizieren. Das verwundert jedoch nicht, da 81a nicht vollständig abgetrennt ist und Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 46a und 46b zur Verschiebung der Produktverhältnisse führen können.

Ferner lag 46b in deutlich geringerem Anteil vor, und das NMR-Spektrum von 81a sollte nur Teilen des Spektrums von 81a überlagert werden.

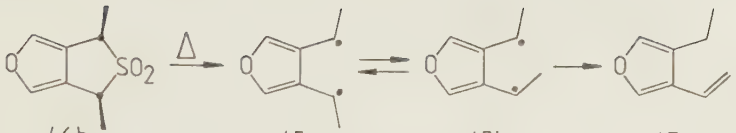
2.3.4. Thermolyse von 6,8-Dimethyl-3-oxa-7-thia-bicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien-7-dioxid 46

Das Sulfon 46 wurde bei verschiedenen Temperaturen in dem Röhrenofen, der auch schon für die Thermolyse des Oxanorbornansystems 49 benutzt wurde, thermolysiert. Dabei wurden Lösungen von 46 in Aceton-d_6 oder Benzol-d_6 durch das Gummiseptum in das evakuierte Rohr eingespritzt und sofort im Auffangkolben ausgefroren (-196°C). Die aufgefangene Lösung wurde direkt NMR-spektroskopisch untersucht.

Das einzige Produkt, das dabei auftrat, war neben der Ausgangsverbindung das Ethylvinylfuran 47. Selbst bei tieferen Temperaturen mit geringem Umsatz waren keine Hinweise auf das Ringschlußprodukt 15 vorhanden.

Tabelle 1: Umsatz von 46 in Abhängigkeit von der Thermolysetemperatur

T [°C]	Umsatz [%]
400	0
435	15
460	31
480	67
510	93
535	100



46b 45a 45b 47

Auch bei der bis zu 250°C niedrigeren Temperatur, verglichen mit der Thermolyse von 49, reicht die kurze Kontaktzeit mit der heißen Oberfläche des Ofens aus, die Isomerisierung des Diradikals 45a, das aus dem cis-dimethylsubstituierten Anteil 46b bei konzertierter Abspaltung von SO_2 generiert wird, und damit die 1,5-Wasserstoffverschiebung zum 3-Ethyl-4-vinylfuran 47 zu bewirken.

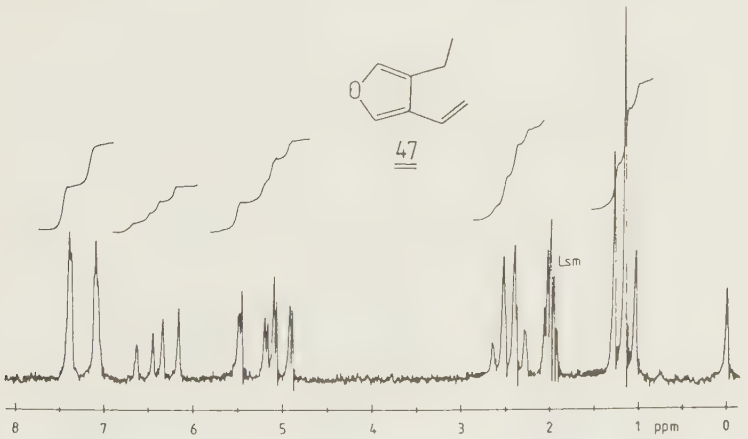
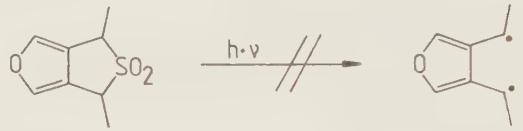


Abb. 13: ^{1}H-NMR-Spektrum von 47 (Aceton-d_6, 60 MHz)

2.3.5. Photolyse von 6,8-Dimethyl-3-oxa-7-thia-bicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien-7-dioxid 46

In Analogie zur photochemischen SO_2-Abspaltung phenylsubstituierter Sulfone[34,79,80]) wurden Lösungen von 46 bei 0°C mit UV-Licht bestrahlt. Als Lösungsmittel wurden Benzol, Methanol und Ether verwendet, es wurde mit und ohne Benzophenon als Sensibilisator gearbeitet. In allen Fällen konnte das Sulfon 46 zurückgewonnen werden neben einem Anteil höhermolekularer Produkte, die nicht identifiziert wurden.

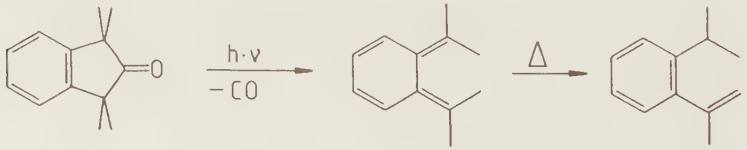


46 45

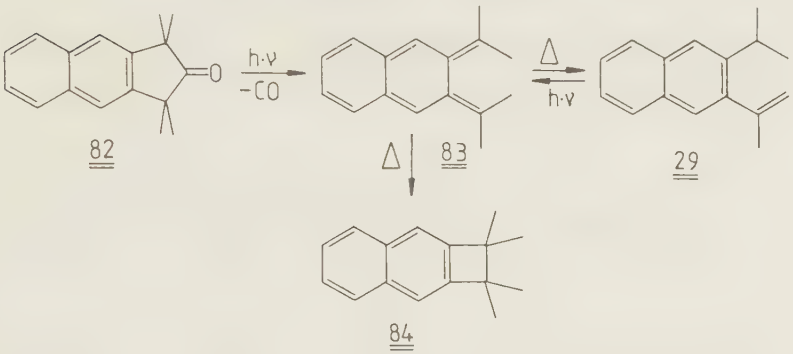
Offenbar sind die Verhältnisse in den ausgedehnten konjugierten Systemen, wie z. B. in 67, nicht auf das dimethylsubstituierte Furanderivat übertragbar.

2.3.6. Photolyse von 3-Ethyl-4-vinylfuran 47

Wie McCullough zeigen konnte[42]), lagern sich photochemisch aus substituierten Indanonderivaten generierte o-Chinodimethane ebenfalls unter 1,5-Wasserstoffverschiebung um:



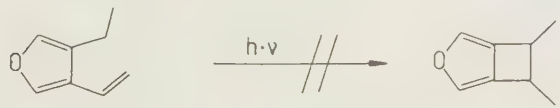
Im Falle der Photolyse von 82 steht jedoch das intermediäre Anthrochinodimethan 83 im photochemischen Gleichgewicht mit dem 1,5-Wasserstoffverschiebungsprodukt 29.



82 83 29 84

Dadurch kann 83 trotz seiner extrem kurzen Lebensdauer vollständig zum Ringschlußprodukt 84 abreagieren, das selbst photochemisch inaktiv ist.

Um zu überprüfen, ob 3-Ethyl-4-vinylfuran 47 auch diese Reaktion zeigt, wurden Lösungen von 47 in Benzol und Hexan bei 0°C mit UV-Licht bestrahlt. Dabei schied sich nach längerer Bestrahlung ein brauner Überzug an den Quarzwänden ab, die Lösung selbst veränderte sich jedoch nicht. Es wurden keine neuen Produkte gebildet.



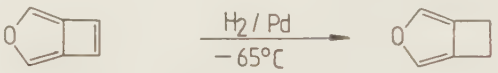
47 15

2.4. Synthesen über 3-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 85

Auf diesem Syntheseweg wurde bisher als einziges Furanderivat der Grundkörper 16 dargestellt. Voraussetzung dafür war die Vorstufe 85, deren Synthese Vollhardt und Bergman[43]) gelang. Ausgangsverbindung war das Epoxid 86, das sich thermisch in geringer Ausbeute (10 %) zu 85 umlagert.

86 85

Das Trien 85, eine hochreaktive, thermisch labile Verbindung, konnte bei tiefer Temperatur in 10 %iger Ausbeute zum Furocyclobuten 16 hydriert werden[44]):

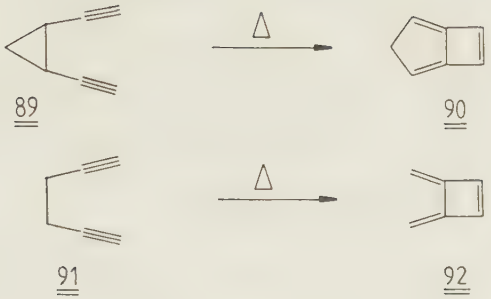


85 16

Analog zur Darstellung von 85 konnte auch das Thiophenderivat 88 erzeugt werden[45]):

87 88

Auch das Cyclopropanderivat 89 und das offene Dialkin 91 zeigen analoge Reaktionen[46,47]):

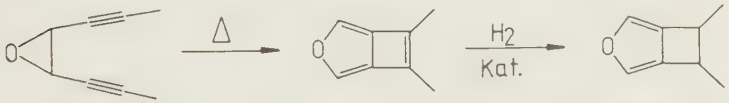


89 90

91 92

Die thermische Umlagerung von 1,5-Dialkinen zu Dimethylencyclobutenen ist durch zahlreiche weitere Beispiele belegt, z. T. auch mit substituierten Verbindungen[48-51]).

Das hier aufgezeigte Syntheseprinzip sollte sich auch zur Darstellung von 6,7-Dimethyl[3.2.0]hepta-1,4-dien 15 anwenden lassen.

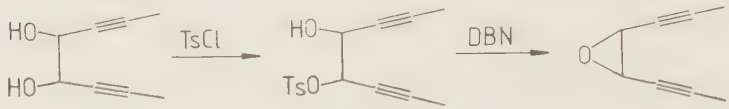


93 94 15

Wenngleich die zu erwartenden Ausbeuten gering sind (ca. 1 % vom Epoxid bis zum Grundkörper 16), hat dieser Syntheseweg einen entscheidenden Vorteil: es wird intermediär kein Diradikal durchlaufen, das andere Stabilisierungsmöglichkeiten besitzt.

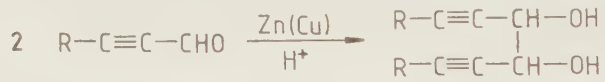
2.4.1. Synthese von Octa-2,6-diin-4,5-epoxid 93

Das Epoxid 93 sollte in Analogie zur unsubstituierten Verbindung 86[43]) aus 4,5-Dihydroxiocta-2,6-diin 95 durch Monotosylierung und anschließende Reaktion mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) darstellbar sein:



95 96 93

1,5-Dialkin-2,4-diole sind in mäßiger Ausbeute durch reduktive Kopplung der entsprechenden Aldehyde zugänglich[52,53]):

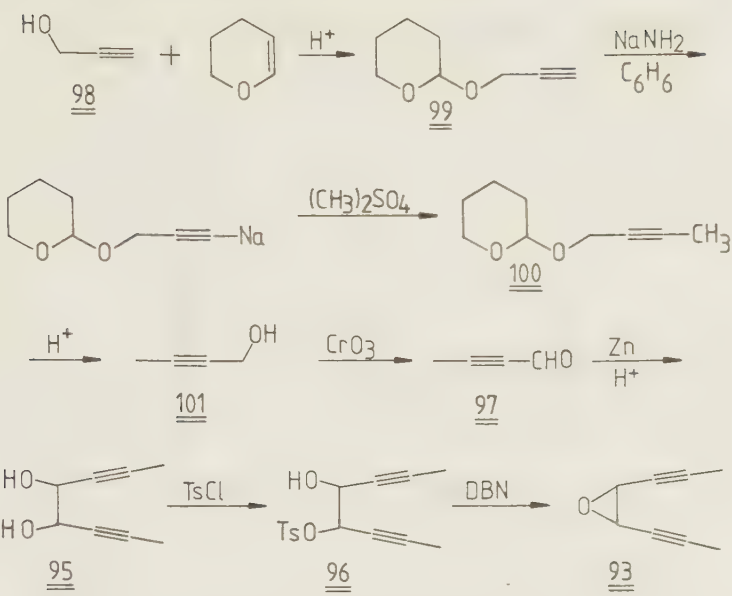


Die Synthese von Tetrolaldehyd 97, einer zur Polymerisation neigenden, reaktiven Verbindung, wurde mehrfach beschrieben[54-58]), wobei die Ausgangsverbindung Crotonaldehyd war. Bessere Ausbeuten liefert das von Prop-2-in-1-ol 98 (Propargylalkohol) ausgehende Verfahren[53,59]).

Deshalb wurde das Epoxid 93 auf die in Schema 6 gezeigte Weise dargestellt.

Das Einführen der Schutzgruppe in Propargylalkohol 98 mit Dihydropyran ist eine glatt verlaufende, exotherme Reaktion, die sauer katalysiert wird. Nach dem Waschen und Trocknen des Adduktes 99 wird bei 65°C destilliert (ca. 12 Torr). Die Ausbeute beträgt 92 %.

Schema 6: Syntheseweg zum Epoxid 93



Die Verlängerung um eine Methylgruppe an der Acetyleneinheit im Acetal 99 wird in siedendem Benzol unter intensivem Rühren durchgeführt, da zwischenzeitlich starke Viskositätserhöhungen auftreten. Zunächst bildet sich das Natriumsalz des Acetylens, indem 99 in eine Suspension von Natriumamid eingetropft wird. Unter Ammoniakentwicklung bildet sich eine milchig-weiße Suspension aus, in welche anschließend Dimethylsulfat eingetropft wird. Die Viskosität, die anfangs absinkt, steigt gegen Ende der Zugabe wieder stark an. Anschließend wird mit wäßriger Ammoniaklösung und Wasser hydrolysiert, und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach der Destillation

bei 95°C (20 Torr) erhält man 100 als farblose, klare Flüssigkeit in einer Ausbeute von 87 %.

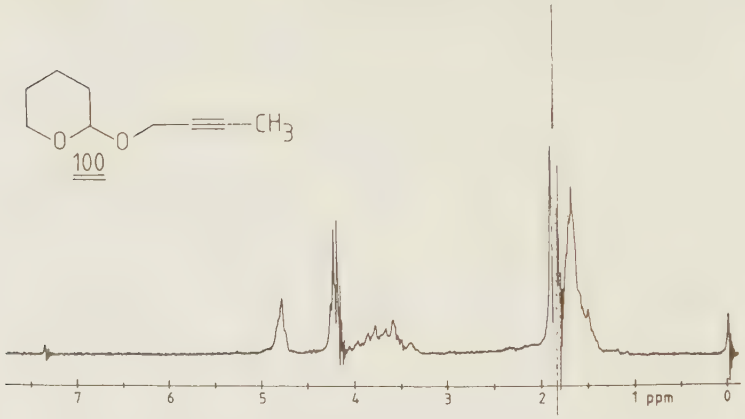


Abb. 14: ^{1}H-NMR-Spektrum von 100 ($CDCl_3$, 60 MHz)

Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt durch saure Katalyse in wäßriger Lösung. Das Acetal 100 wird zusammen mit Wasser und p-Toluolsulfonsäure langsam destilliert. Das Destillat enthält neben Wasser den gesuchten Alkohol 101 neben Ausgangsverbindung 100. Diese kann nach Abtrennen der organischen Bestandteile durch fraktionierte Destillation zurückgewonnen und erneut der Hydrolyse unterworfen werden. Dabei summiert sich die Ausbeute an 101 auf 79 %.
101 ist eine farblose, klare Flüssigkeit, die bei 140°C (Normaldruck) destilliert werden kann.

Die Oxidation des in Etherlösung vorgelegten Alkohols 101 zum Aldehyd 97 erfolgt mit wäßriger CrO_3/H_2SO_4-

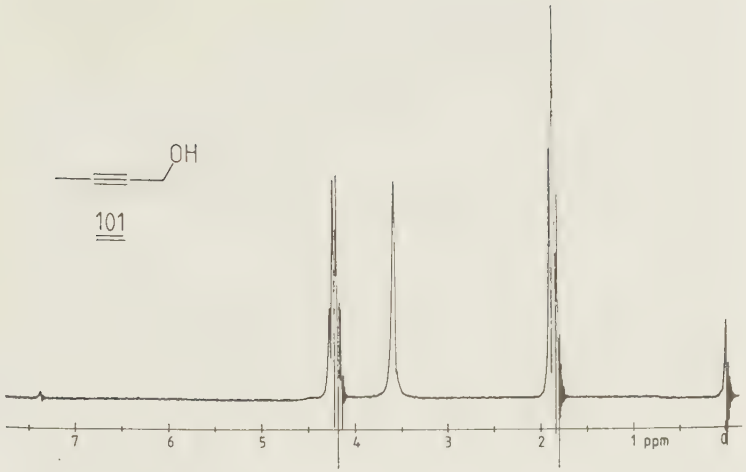


Abb. 15: ^{1}H-NMR-Spektrum von 101 ($CDCl_3$, 60 MHz)

Lösung bei 0°C. Der Aldehyd wird mit Ether aus dem mit NaCl gesättigten Reaktionsgemisch extrahiert. Nach Neutralwaschen der etherischen Lösung mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und Trocknen steht 97 in relativ reiner Form für die nachfolgende Reaktion zur Verfügung. Einengen der Lösung und Destillation von 97 ist nicht erforderlich und sollte vermieden werden, da dies die Ausbeute wegen der großen Polymerisationsneigung stark verringert. Ohne Destillation beträgt die Ausbeute ca. 68 %.

Oxidationsversuche von 101 mit Pyridiniumchlorochromat[60] lieferten geringere Ausbeuten an 97 und das Verfahren ist umständlicher.

Die anschließende reduktive Kopplung des Tetrolaldehyds 97

kann mit Zinkpulver oder mit aktiviertem Zink (Cu) durchgeführt werden, die zugesetzte Essigsäure kann Wasser enthalten, oder es kann völlig wasserfrei gearbeitet werden.

Die Aktivierung mit Kupfer hat sich als überflüssig erwiesen, ein Zusatz von 10 % Wasser zur Säure ist jedoch notwendig.

Alkohol und Säure werden in Etherlösung vorgelegt, das Zinkpulver wird nach und nach portionsweise in die gerührte Lösung gegeben. Nach mehreren Stunden weiteren Rührens wird aufgearbeitet. Man erhält das Diol 95 nach dem Umkristallisieren aus CCl_4 als weiße, watteartig-kristalline Substanz in einer Ausbeute von 40 %.

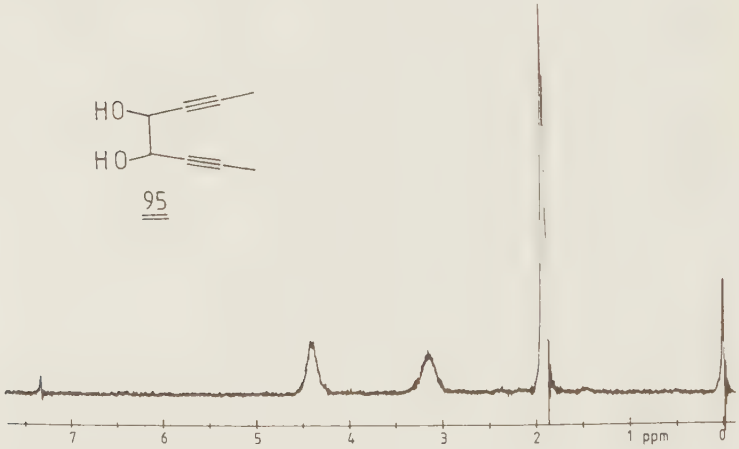
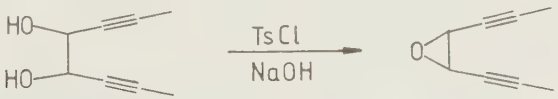


Abb. 16: ^{1}H-NMR-Spektrum von 95 ($CDCl_3$, 60 MHz)

Aus dem Diol 95 entsteht in etwa 55 %iger Ausbeute das Monotosylat 96 (neben 20 % Ditosylat), wenn man äquivalente Mengen von 95 und Tosylchlorid in Pyridin drei Tage bei -20°C stehen läßt. Während das Ditosylat gut aus methanolischer Lösung auskristallisiert, läßt sich 96 als viskose Flüssigkeit in relativ reiner Form aus der Mutterlauge gewinnen.

Das Monotosylat 96 läßt sich in trockenem Ether leicht mit DBN zum Epoxid 93 umsetzen, das in 78 %iger Ausbeute anfällt.

Alternativ zu dieser stufenweisen Darstellung des Epoxids 93 aus dem Diol 95 wurde die von Holand und Epsztein[61]) beschriebene Methode zur Darstellung von Oxiranen aus vicinalen Diolen angewandt. Dabei wird das Diol zusammen mit Tosylchlorid, gelöst in Ethylenglycoldiethylether (Monoglyme), in eine gerührte Aufschlämmung von NaOH im gleichen Lösungsmittel getropft. In einer exothermen Reaktion entsteht über das intermediär gebildete Monotosylat das Epoxid. Nach dieser Methode fiel 93 in einer Ausbeute von 77 % an.



95 93

Gegenüber 45 % Ausbeute (über zwei Stufen) und einer Reaktionszeit von drei Tagen ist dieser Methode der Vorzug zu geben.

Das Epoxid 93 läßt sich bei ca. 45°C (0,01 Torr) destillieren.

Das Produkt besteht aus einem Isomerengemisch, das im Verhältnis von ca. 95 zu 5 vorliegt. Durch Vergleich der NMR-Spektren und der Mengenverhältnisse der Isomeren mit dem Epoxid 43 sollte das Hauptprodukt das trans-Isomere sein. Setzt man zur Epoxidierung nur die 1. Kristallfraktion des Diols 95 ein, so entsteht reines trans-Epoxid, das nach der Destillation kristallisiert, F = 39°C.

Die Struktur von 93 ist durch NMR- und IR-Spektrum sowie das Massenspektrum gesichert.

93

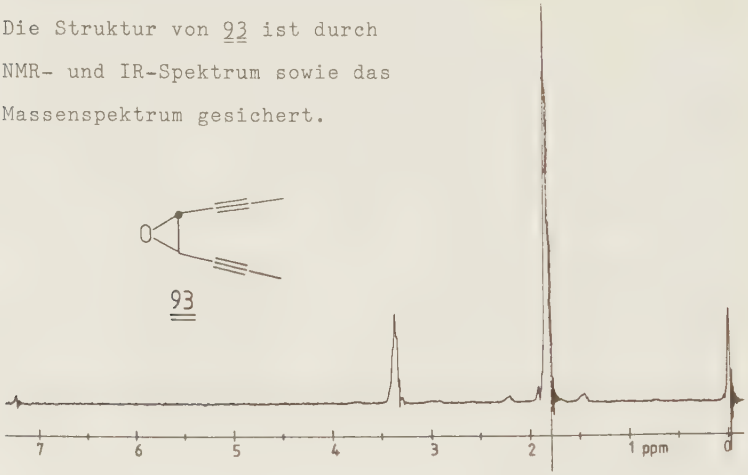


Abb. 17: ^{1}H-NMR-Spektrum von trans-93 ($CDCl_3$, 60 MHz)

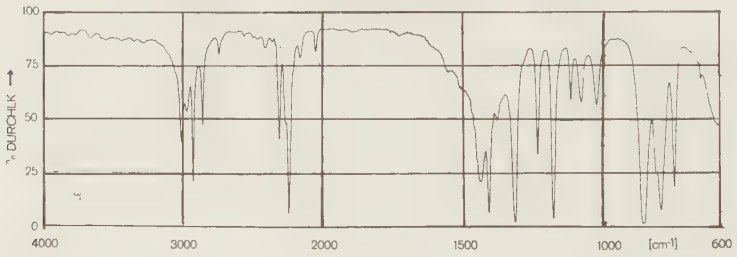


Abb. 18: IR-Spektrum von trans-93 (Film)

2.4.2. Thermolyse von Octa-2,6-diin-4,5-epoxid 93

Die Thermolyse von 93 wurde in dem schon beschriebenen Röhrenofen durchgeführt.

Zuerst wurden 10 bis 20 %ige Lösungen von 93 in deuterierten Lösungsmitteln hergestellt und in Portionen von 600 µl in den evakuierten Ofen eingespritzt. Nach dem Auftauen der bei -196°C aufgefangenen Proben wurden diese direkt oder nach Destillation NMR-spektroskopisch untersucht.

Dabei zeigte sich, daß der Umsatz und die Produktzusammensetzung und damit auch die Ausbeute stärker als bei anderen Thermolysen von den äußeren Bedingungen abhängig sind. Entscheidend sind neben der Temperatur die Stömungsverhältnisse im Thermolyserohr. Diese werden z. B. durch die eingespritzte Menge, Konzentration, Art des Lösungsmittels und Einspritzgeschwindigkeit, die Eigenschaften der Rohrfüllung und durch Verunreinigungen des Rohres beeinflußt. Z. B. mußte nach einem notwendig gewordenen Austausch der Rohrfüllung (Quarzsplitter) die Temperatur bei sonst konstant gebliebenen Verhältnissen um ca. 80°C angehoben werden, um gleiche Ergebnisse zu erzielen.

Als günstigstes Lösungsmittel erwies sich Aceton. Im Temperaturbereich von ca. 550 bis 650°C stieg der Umsatz von 93 von 0 auf etwa 100 %. Bei Temperaturen bis 650°C zeigte sich im NMR-Spektrum neben anderen Verbindungen vorwiegend ein Produkt, das sich durch zwei Singuletts

bei 1,75 und 6,15 ppm auszeichnete. Ähnliche Werte wurden für das gewünschte Produkt erwartet.
Bei höheren Temperaturen wird dieses schnell von zahlreichen anderen Verbindungen abgelöst. Dabei scheinen auch Benzolderivate aufzutreten.

Als Alternative zur Thermolyse mit Lösungsmitteln wurde versucht, 93 mit einem kontinuierlichen Stickstoffstrom durch den Ofen zu führen. Dies brachte jedoch deutlich niedrigere Ausbeuten.

Wesentlich bessere Ergebnisse wurden erzielt, als das Gummiseptum des Röhrenofens durch einen kleinen Rundkolben ersetzt wurde, aus dem heraus das Epoxid durch leichtes Erwärmen auf ca. 35°C langsam und gleichmäßig in den Ofen destilliert werden konnte. Die günstigste Temperatur war dabei 500°C. Unterhalb dieser Temperatur wurde die Ausgangsverbindung nur unvollständig umgesetzt, und schon 30°C darüber war das gesuchte Produkt vollständig durch andere Verbindungen ersetzt. Nach jedem Ansatz mußte das Rohr durch Abbrennen mit Sauerstoff von Ablagerungen der Zersetzungsprodukte gereinigt werden.

Ein typischer Ansatz mit 400 mg 93 lieferte als Thermolysat ca. 80 bis 100 µl einer schwarzen Flüssigkeit, die nach gaschromatografischer Reinigung ca. 10 bis 20 µl einer farblosen, klaren Flüssigkeit erbrachte.
Durch das NMR- und IR-Spektrum, sowie seine Reaktionsprodukte wurde die Verbindung als das erwartete 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 94 bestimmt.

93 94

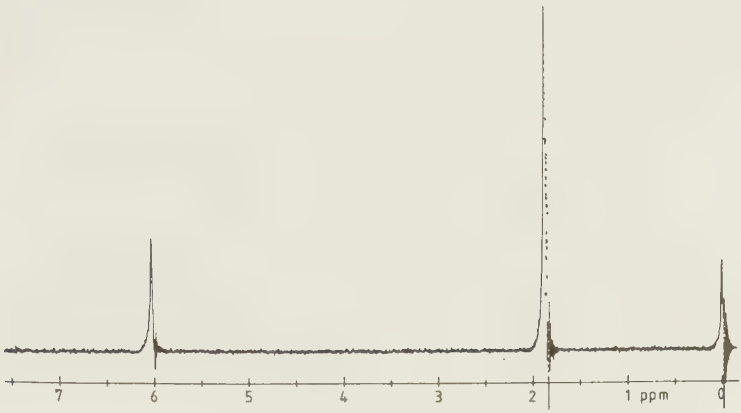


Abb. 19: ^{1}H-NMR-Spektrum von 94 (CCl_4, 60 MHz)

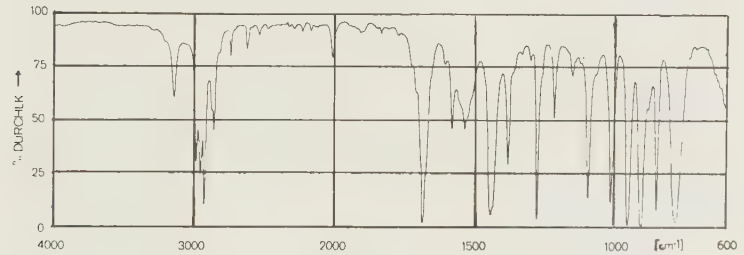


Abb. 20: IR-Spektrum von 94 (Film)

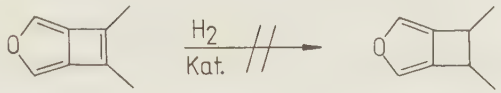
Voraussetzung für die Isolierung von 94 war, daß während der Aufarbeitung des Thermolysats unter strengem Ausschluß von Luft gearbeitet wurde, da die Verbindung sich als äußerst oxidationsempfindlich gegen Sauerstoff erwies.

Charakteristisch im ^{1}H-NMR-Spektrum ist die starke Hochfeldverschiebung der Furanprotonen, die durch die Eigenschaften des cyclischen 8π-Elektronensytems hervorgerufen wird.

2.4.3. Versuche zur Hydrierung von 6,7-Dimethyl-3-oxa-bicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 94

Lösungen von 94 wurden in verschiedenen Lösungsmitteln mit Wasserstoff unter Anwesenheit verschiedener Katalysatoren (Pd/Kohle, Pd/$BaSO_4$, Pt/Kohle, Rh/Kohle, Lindlarkatalysator) sowie Diimin behandelt.
Dabei zeigte 94 keine Reaktion mit Diimin. Lindlar-, Platin- und Rhodiumkatalysatoren waren unter den Reaktionsbedingungen zu wenig aktiv. Palladium-Aktivkohle bzw.-$BaSO_4$ führte größtenteils zu totaler Hydrierung und Zerstörung des Ringsystems (nach NMR-Spektrum).
Hinweise auf Furanderivate, evtl. auch die gewünschte teilhydrierte Verbindung, waren im NMR-Spektrum vorhanden. Die Menge war jedoch zu gering, sodaß eine Isolierung nicht möglich war.
Offenbar bildet die vierfach-Substitution der Doppelbindung eine wirkungsvolle Abschirmung gegen katalytische

Hydrierung, sodaß das Furansystem bevorzugt angegriffen wird.



94 15

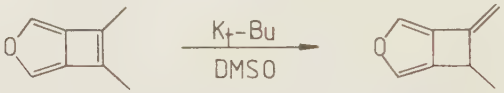
2.4.4. Umlagerung von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]-hepta-1,4,6-trien 94

Um trotz der Unmöglichkeit der selektiven Hydrierung von 94 einen Zugang zu dem gewünschten 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien 15 zu erhalten, wurde versucht, die erwartungsgemäß große Reaktionsfähigkeit von 94 in diesem Sinne auszunutzen.

Durch die zum Furansystem zusätzliche Doppelbindung sollte das so entstandene cyclische 8π-Elektronensystem energetisch sehr hoch liegen und entsprechend große Tendenz zu Veränderungen besitzen, die zum 6π-Elektronensystem zurückführen. Eine solche Veränderung stellt die Umlagerung der Vierring-Doppelbindung in die Seitengruppe dar, wo sie zugleich durch Konjugation mit dem heteroaromatischen System energetisch begünstigt sein sollte.

Die Umlagerung von Doppelbindungen durch basische Katalyse ist eine bekannte Reaktion[62]), welche zur thermodynamisch günstigeren Position der Doppelbindung führt. Um zu überprüfen, ob auch 94 basisch umgelagert werden

kann, wurde eine Probe dieser Verbindung in DMSO überführt und bei Raumtemperatur mit Kalium-t-butylat versetzt. Wurde die Base im Überschuß angewandt, so reagierte 94 vollständig ab. Das neue, in nahezu quantitativer Ausbeute erhaltene Produkt wurde durch NMR- und Massenspektrum als 6-Methyl-7-methylen-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien 102 identifiziert.



94 102

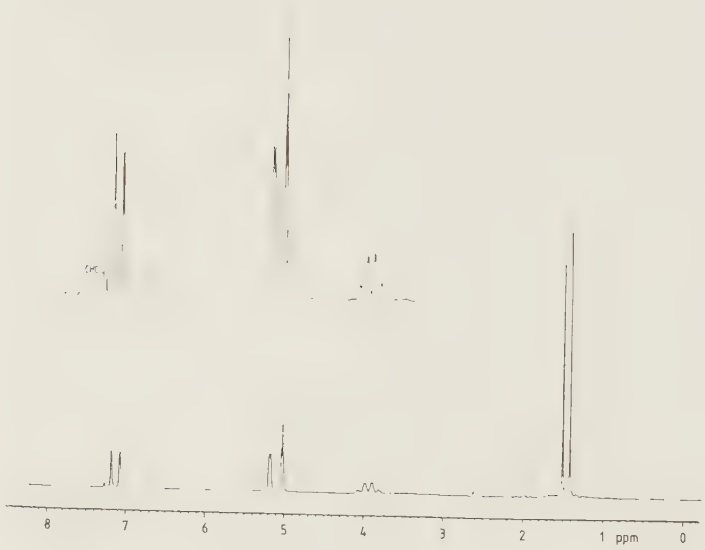


Abb. 21: ^{1}H-NMR-Spektrum von 102 ($CDCl_3$, 80 MHz)

Isoliert werden konnte 102 aus der basischen Lösung durch Extraktion mit i-Pentan. Dabei blieb auch der größte Teil der Verunreinigungen aus dem Thermolysat von 93 zurück, sodaß 102 als relativ reines Produkt durch Verdampfen des Lösungsmittels angereichert werden konnte. Reines, lösungsmittelfreies 102 ist nicht haltbar, da es sofort zu einer festen, unlöslichen Masse polymerisiert.

2.4.5. Hydrierung von 6-Methyl-7-methylen-3-oxabicyclo-[3.2.0]hepta-1,4-dien 102

Im Gegensatz zur tetrasubstituierten Doppelbindung in 94 sollte die Exomethylengruppe in 102 selektiv hydriert werden können. Versuche mit verschiedenen Katalysatoren zeigten, daß Pd/Kohle geeignet ist. Die Aktivität ließ sich jedoch durch Zusatz von $Pd/BaSO_4$ deutlich steigern. Als bestes Lösungsmittel wurde Methanol ermittelt.

Bei allen Versuchen entstanden von Beginn der Hydrierung an jedoch drei Produkte, die nach Verbrauch des Ausgangsmaterials etwa im Verhältnis 5 : 4 : 1 vorlagen. Wurde weiter hydriert, so nahm die Menge des letzten Produktes schnell zu, während das zunächst am stärksten vertretene Produkt schnell abgebaut wurde.
Alle drei Verbindungen konnten gaschromatografisch isoliert und an Hand ihrer spektralen Daten identifiziert werden.

Das Hauptprodukt ist 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien 15, dessen Struktur durch Massenspektrum (m/e = 122, M^+), ^{1}H-NMR-Spektrum- und IR-Spektrum eindeutig zugeordnet werden kann.

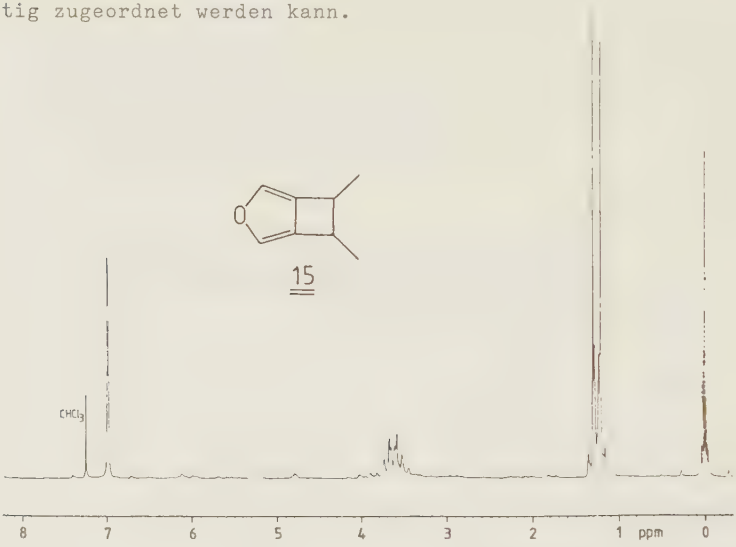


Abb. 22: ^{1}H-NMR-Spektrum von 15 ($CDCl_3$, 80 MHz)

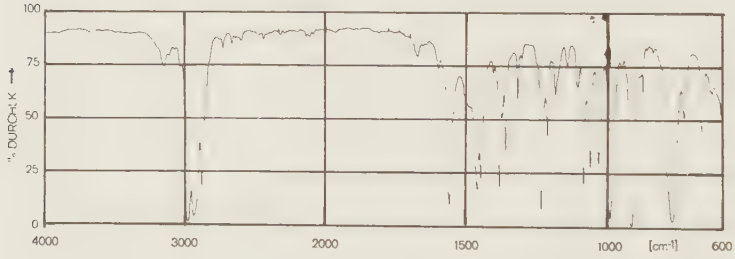


Abb. 23: IR-Spektrum von 15 (Film)

15 ist eine farblose, klare Flüssigkeit, die in verdünnter Lösung im Kühlschrank längere Zeit haltbar ist. In Substanz polymerisiert sie in einigen Tagen auch bei Kühlung.

Das in geringer Menge entstehende Produkt ist das aus 15 durch vollständige Hydrierung der Doppelbindungen entstandene Folgeprodukt 103.

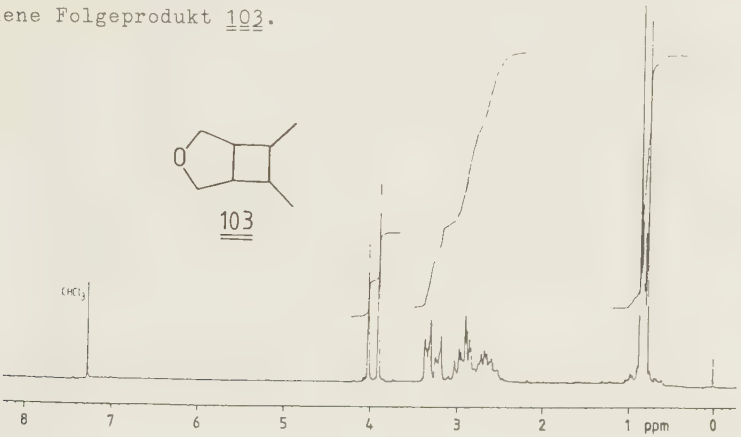
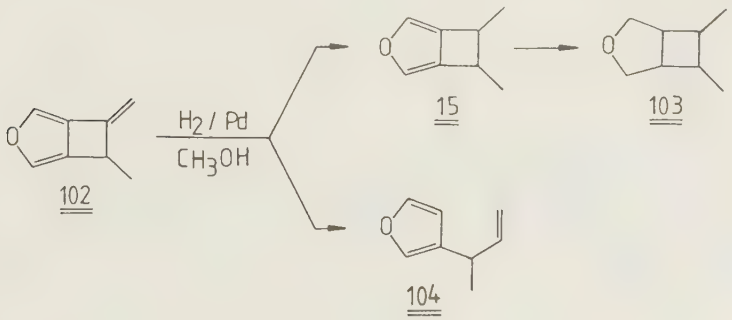


Abb. 24: ^{1}H-NMR-Spektrum von 103 ($CDCl_3$, 80 MHz)

Eine auf unabhängigem Wege parallel zu 15 in fast gleicher Menge entstandene Verbindung ist 3-(But-3-en-2-yl)-furan 104.



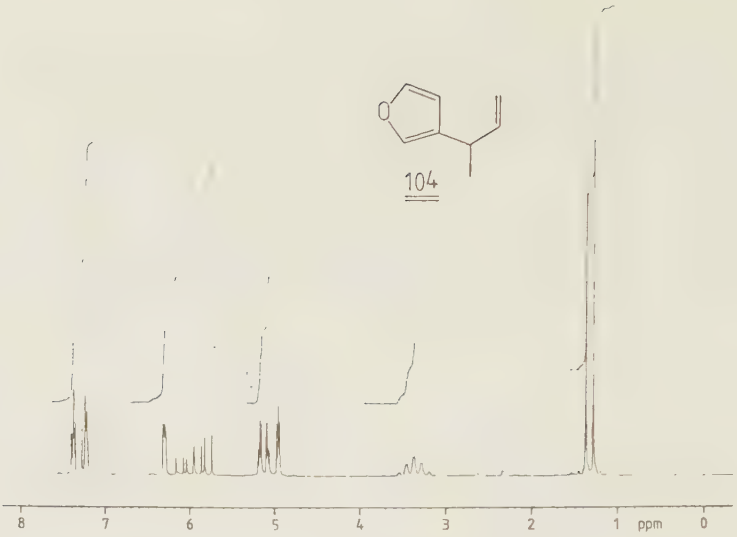
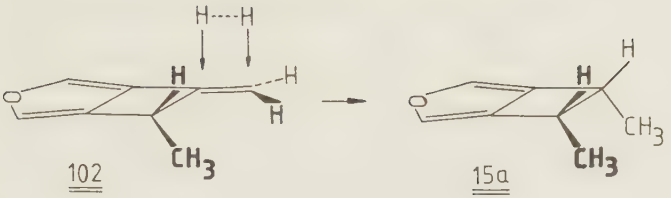


Abb. 25: ^{1}H-NMR-Spektrum von 104 ($CDCl_3$, 80 MHz)

2.4.6. Stereochemie von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]-hepta-1,4-dien 15

Bei der heterogenen katalytischen Hydrierung von Doppelbindungen sollte die Stereochemie der Addition von Wasserstoff durch raumerfüllende Gruppen in unmittelbarer Nähe des Reaktionszentrums beeinflußt werden.
Im Falle von 102 sollte die in Allylstellung zur Doppelbindung stehende Methylgruppe bevorzugt die trans-Anlagerung (bezüglich der Methylgruppe) des Moleküls an die Oberfläche des Katalysators bewirken.
Dies müßte dann zur cis-Stellung der Methylgruppen in 15 führen (15a).

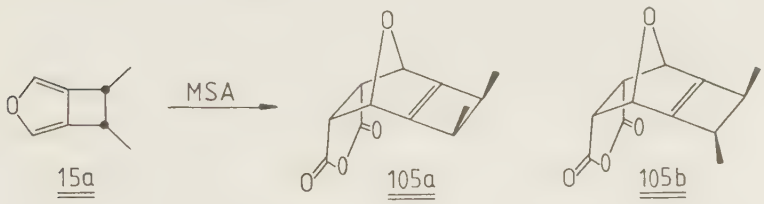


102 15a

Da sich die cis- und trans-Methylgruppen im ^{1}H-NMR-Spektrum durch etwas unterschiedliche chemische Verschiebung auszeichnen sollten, könnte dieses Aufschluß über die Isomerenzusammensetzung geben.

Das NMR-Spektrum sowie die gaschromatografische Analyse weisen jedoch auf eine einheitliche Verbindung hin, der nach den Überlegungen zur katalytischen Hydrierung die cis-Konfiguration 15a zukommen sollte.

Deutlich unterstützt wird diese Annahme durch das MSA-Addukt 105, das sich aus 15a und MSA in $CHCl_3$-Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von etwa 30 min bildet.



15a 105a 105b

Das NMR-Spektrum von 105a zeigt nur vier Typen von Wasserstoffatomen, was nur mit einer symmetrischen cis-Struktur für 15a in Einklang steht.

Die trans-Verbindung 15b sollte ein Addukt 105b ergeben,

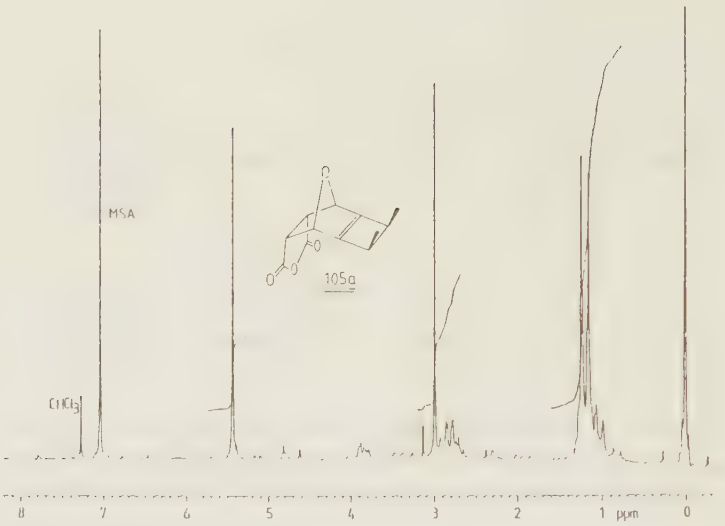


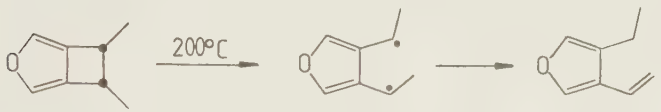
Abb. 26: ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 105a ($CDCl_3$, 80 MHz)

dessen Asymmetrie eine 1:1-Aufspaltung der Signale bewirkt.

Die Orientierung des MSA-Restes in 105a scheint einheitlich zu sein, ebenso die der Methylgruppen, wobei jedoch keine zwingende Aussage über die exo- oder endo-Anordnung gemacht werden kann.

3. Thermolyse von cis-6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]-hepta-1,4-dien 15a

Cis-6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien 15a lagert sich bei Erhitzen in der Gasphase bei Temperaturen um 200°C quantitativ in das 3-Ethyl-4-vinylfuran 47 um.



15a 45b 47

Zur Untersuchung der Kinetik dieser Ringöffnung wurden je 200 µl ca. 2 %ige Lösung von 15a in Pentan durch ein Septum in einen evakuierten, heizbaren 20 l-Pyrexkolben gespritzt, dessen Temperatur durch einen Heißluftthermostaten auf besser als ± 0,1°C genau zu temperieren war[63]). Bei einem sich einstellenden Druck von ca. 4 Torr wurde bei sieben verschiedenen Temperaturen die Abnahme des Ausgangsproduktes, sowie die Entstehung des Endproduktes messend verfolgt. Dieses konnte während der Reaktion in bestimmten Zeitabständen durch Entnahme von Proben und direkte Überführung in einen unmittelbar angeschlossenen Gaschromatografen geschehen[64]).

Als Standard wurde dem Reaktionsgemisch Toluol (ca. 2,5 %) zugesetzt, das unter den Reaktionsbedingungen keine Veränderungen zeigt.

Die Analyse wurde auf einer OV 25-Säule (5 %, 4 m) durch-

geführt. Es wurden außer 47 gaschromatografisch keine weiteren Produkte beobachtet.
Eine Verunreinigung im Reaktionsgemisch, die präparativ nicht abgetrennt werden konnte, erschien auf allen zur Verfolgung der Kinetik geeigneten Säulen unter dem Peak von 15a. Da sich diese Verbindung im untersuchten Temperaturbereich jedoch als stabil erwies, konnte sie nach Ermittlung ihrer Konzentration rechnerisch eliminiert werden.

Die Reaktion folgte bei allen Temperaturen einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Für dieses gilt:

$$c = c_o \cdot e^{-k \cdot t} \quad , \qquad \ln c/c_o = -k \cdot t$$

Die daraus nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k sind in Tabelle 2 zusammengefaßt[65]).

Tabelle 2: Geschwindigkeitskonstanten für 15a → 45b

T [°C]	$k \cdot 10^5$ [s^{-1}]
157,20	0,81266
167,71	2,2970
177,02	5,9016
187,16	15,976
196,70	36,998
206,76	92,424
216,80	216,51

Die Arrheniusgleichung

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} , \qquad \ln k = \ln A - E_a/R \cdot 1/T$$

ermöglicht durch Auftragen von ln k gegen 1/T die Bestimmung der Aktivierungsparameter der Ringöffnung von 15a[66]):

$$E_a = 39{,}39 \pm 0{,}19 \text{ kcal/mol}$$
$$(164{,}8 \pm 0{,}79 \text{ kJ/mol})$$
$$A = (7{,}980 \pm 1{,}865) \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

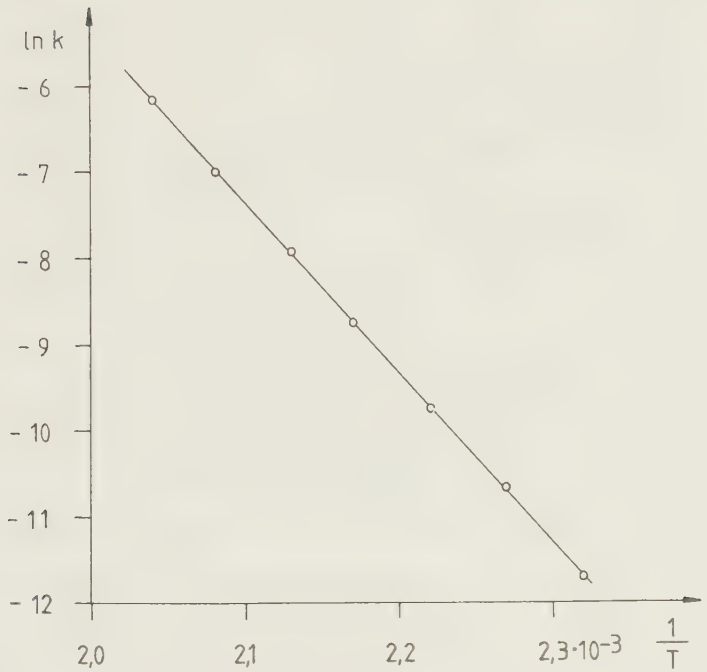


Abb. 27: Arrhenius-Diagramm der Abnahme von 15a

Für die mittlere Meßtemperatur von 187°C ergibt sich nach der Theorie des Übergangszustandes[67,68]) gemäß

$$\Delta H_T^{\ddagger} = E_a - R \cdot T$$

eine Aktivierungsenthalpie von

$$\Delta H_{187}^{\ddagger} = 38{,}48 \pm 0{,}19 \text{ kcal/mol}$$
$$(160{,}99 \pm 0{,}79 \text{ kJ/mol})$$

und gemäß

$$\Delta S_T^{\ddagger} = R \cdot \ln (h \cdot A / e \cdot k \cdot T)$$

eine Aktivierungsentropie von

$$\Delta S_{187}^{\ddagger} = 6{,}80 \pm 0{,}52 \text{ cal/mol}$$
$$(28{,}4 \pm 2{,}2 \text{ J/mol}).$$

Aus der Beziehung

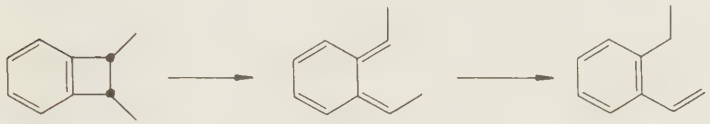
$$\Delta G_T^{\ddagger} = \Delta H_T^{\ddagger} - T \cdot \Delta S_T^{\ddagger}$$

errechnet sich eine Aktivierungs-Gibbs-Energie von

$$\Delta G_{187}^{\ddagger} = 35{,}35 \pm 0{,}31 \text{ kcal/mol}$$
$$(147{,}9 \pm 1{,}3 \text{ kJ/mol})$$

4. Diskussion

Die Aktivierungsenergie der Umlagerung von 15a nach 47 ist praktisch identisch mit dem analogen Wert für die Umlagerung des cis-Dimethylbenzocyclobutens 11a in das 1-Ethyl-2-vinylbenzol 13 von E_a = 39,2 kcal/mol.

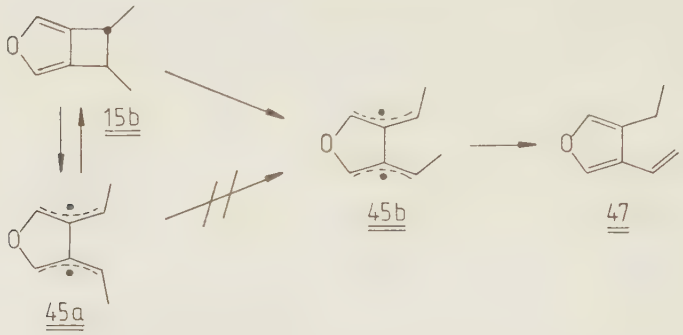


11a 12a 13

Im Hinblick auf die der Arbeit zugrundeliegende Fragestellung müßte die Aktivierungsenergie der Umlagerung 15a nach 47 mit der analogen Reaktion der trans-Verbindung 15b verglichen werden. Wie in Kapitel 2 dieser Arbeit ausgeführt wurde, konnte diese Substanz bisher nicht dargestellt werden und eine Antwort nach dem Energieunterschied zwischen konrotativer und disrotativer Ringöffnung des 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-diens kann derzeit nicht gegeben werden. Insofern wurde das eigentliche Ziel der Arbeit nicht vollständig erreicht, bzw. nur ein Teilergebnis vorgelegt.

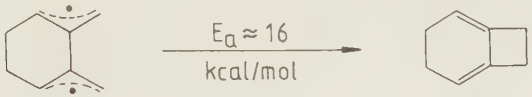
Die in Kapitel 2 beschriebenen Syntheseversuche lassen jedoch Zweifel aufkommen, ob vom Konzept her überhaupt die gesuchte Energiedifferenz durch die Themolyse von 15b zugänglich würde. Es wurde nämlich unterstellt, daß dem Diradikal 45a, das bei konrotativer Ringöffnung

aus 15b entsteht, nur die Rückreaktion zu 15b zur Verfügung steht, und daß das Z,E-Diradikal 45b nur durch disrotative Ringöffnung aus 15b zugänglich ist.



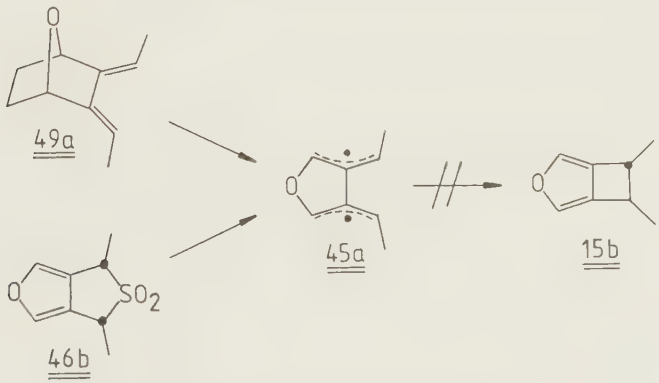
Es wurde ausgeschlossen, daß unter den Reaktionsbedingungen eine Umlagerung von 45a nach 45b stattfindet. Diese Annahme wird jedoch nur dann zutreffen, wenn die Recyclisierung des Diradikals 45a nach 15b schnell gegenüber der Umlagerung 45a nach 45b ist, was gleichbedeutend ist mit der Annahme, daß die Energieschwelle der elektrocyclischen Reaktion klein gegenüber der Energieschwelle der geometrischen Isomerisierung ist.
Im Hinblick auf die Untersuchungen von Scholz[69]) an 2,3-Dimethylencyclohexa-1,4-diyl 5 scheint dieses kaum noch gerechtfertigt. Hier konnte die Energieschwelle der elektrocyclischen Ringschlußreaktion mit ca. 16 kcal/mol ermittelt werden. Bei einer Resonanzenergie des Allylradikals von ca. 12 kcal/mol sind also in diesem System geometrische Isomerisierung und Ringschluß konkurrierende

Reaktionen, und es muß damit gerechnet werden, daß auch für 15 ähnliche Verhältnisse gelten.



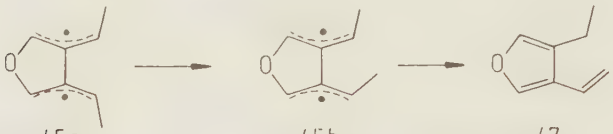
5 10

Hinweise in diese Richtung können auch aus den beschriebenen Syntheseversuchen entnommen werden.
Die Thermolyse von 49a liefert als Primärprodukt das E,E-konfigurierte Diradikal 45a, dessen elektrocyclischer Ringschluß zur trans-Dimethylverbindung 15b führen sollte. Die bei 200°C tieferer Temperatur durchgeführte Thermolyse des Sulfons 46 sollte aus dessen cis-Anteil 46b ebenfalls über das Diradikal 45a zu 15b führen.



Dieses aber wurde nicht beobachtet. Auch bei sehr kleinen Umsätzen wurde immer nur das Produkt der Wasserstoffverschiebung 47 beobachtet.

Augenscheinlich ist 45a konfigurativ nicht stabil, und die geometrische Isomerisierung zum Z,E-Isomeren 45b ist die bevorzugte Reaktion.



45a 45b 47

Dies aber macht es unmöglich, den gesuchten Energieabstand zwischen erlaubter und verbotener Reaktion auf dem angestrebten Weg zu ermitteln.

5. Zur Chemie des 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]-hepta-1,4,6-triens 94

Benzocyclobutadien, ein cyclisches 8π-Elektronensystem, sollte als antiaromatische Verbindung eine sehr hohe Grundzustandsenergie besitzen. Tatsächlich ist dieses Molekül auch nur als reaktives Intermediat bekannt[70,71].

Wesentlich stabiler ist das heteroaromatische, analoge Furocyclobutadien 85, das bei tiefer Temperatur in Lösung isoliert werden kann[43]. Seine thermische Labilität und die große Polymerisationsneigung schränken jedoch seine Untersuchungsmöglichkeiten ein.

Das dimethylsubstituierte Furocyclobutadien 94 dagegen besitzt ausreichende thermische Stabilität, um an ihm Eigenschaften von aktivierten Furansystemen zu untersuchen, und um einige Aspekte cyclischer 4n-π-Elektronensysteme zu beleuchten.

5.1. Spektroskopische Eigenschaften von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 94

Schon die ungewöhnliche chemische Verschiebung der Furanprotonen im ^{1}H-NMR-Spektrum von 94 (Seite 51) zeigt, daß der diamagnetische Ringstrom des aromatischen Systems unterbrochen ist. Mit 6,15 ppm (δ) liegt sie im Bereich der chemischen Verschiebung normaler Olefine.

Dem Grundkörper der Verbindung, Cyclobutadien, sollte aufgrund einfacher MO-Rechnungen ein Triplett-Grund-

zustand zukommen[72]). Neuere Untersuchungen deuten jedoch an, daß dieses System durch Übergang in eine nichtquadratische Geometrie den Triplett-Grundzustand vermeidet[73]). Benzocyclobutadien sollte einen Singulett-Grundzustand besitzen[72]).

Um zu überprüfen, ob 94 im Grundzustand Triplett-Eigenschaften besitzt, wurden ESR-Untersuchungen durchgeführt[+]). Dabei konnte gezeigt werden, daß 94 im Grundzustand nicht als Diradikal vorliegt. Bei intensiver UV-Bestrahlung in Argonmatrix bei ca. 20 K dagegen sind Hinweise auf das Vorliegen eines angeregten radikalischen Zustandes vorhanden, dessen Multiplizität jedoch nicht feststellbar war.

Um Aussagen über die energetische Lage der π-Elektronenniveaus von 94 machen zu können, wurde ein Photoelektronenspektrum angefertigt[+]). Dadurch konnten die Ionisationspotentiale der drei obersten besetzten π-Niveaus zu 11,20; 8,88 und 7,82 eV bestimmt werden.

Unter Einbeziehung der Ionisationspotentiale von Furan (π_1 = 9,04; π_2 = 10,44; π_3 = 13,07 eV) und einem geschätzten Wert für Dimethylcyclobuten (8,5 eV) stellte Sustmann[74]) ein Korrelationsdiagramm der Wechselwirkungen dieser Untereinheiten in 94 auf (Schema 7).

[+]) Herrn Prof. Dr. Sustmann und Mitarbeitern, Universität Essen - GHS, danke ich herzlich für die Aufnahme der ESR- und PE-Spektren.

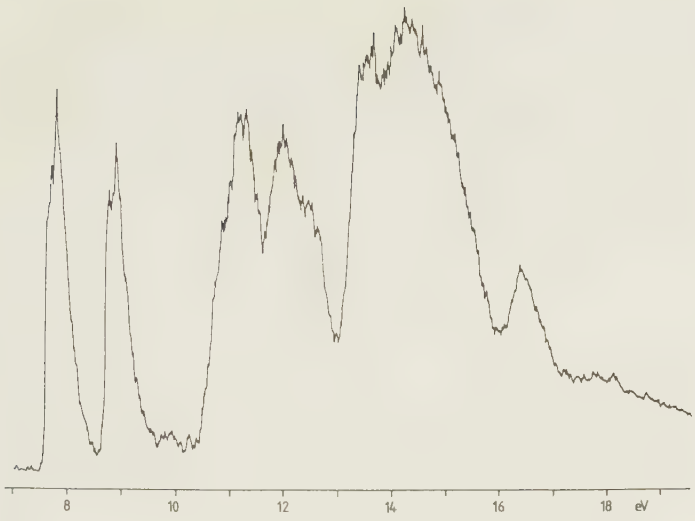
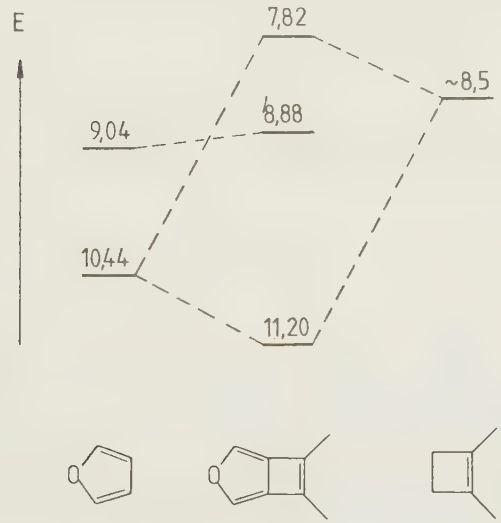


Abb. 28: Photoelektronenspektrum von 94



Schema 7: Korrelationsdiagramm von 94 (E-Angaben in eV)

Aus den Werten des Korrelationsdiagramms und der mit Hilfe der Cyclopentadienyl-Molekülorbitale abgeschätzten Struktur der Orbitale von Furan kommt Sustmann zu dem Schluß, daß die Struktur des HOMO von Furan etwa folgende Form aufweisen sollte:

Das bedeutet, daß das HOMO von 94 in erster Näherung der Doppelbindung im Vierring des Molküls entspricht, was dort zu hoher Elektronendichte führen sollte.

Das äußerst niedrige Ionisationspotential von 7,82 eV weist auf die hohe Reaktivität dieser Verbindung hin, die nur durch die sterische Abschirmung durch die beiden Methylgruppen eingeschränkt wird.

5.2. Photolyse von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]-hepta-1,4,6-trien 94

Um das Verhalten bei photochemischen Reaktionen abschätzen zu können, wurde ein UV-Spektrum von 94 aufgenommen (Abb. 29).

Bestrahlt man eine Lösung von 94 in Aceton in einem Pyrex- oder Quarzgefäß, so färbt sich die Lösung nach kurzer Zeit gelb und man beobachtet im ^{1}H-NMR-Spektrum die Entstehung von zwei neuen Singuletts, deren Lage

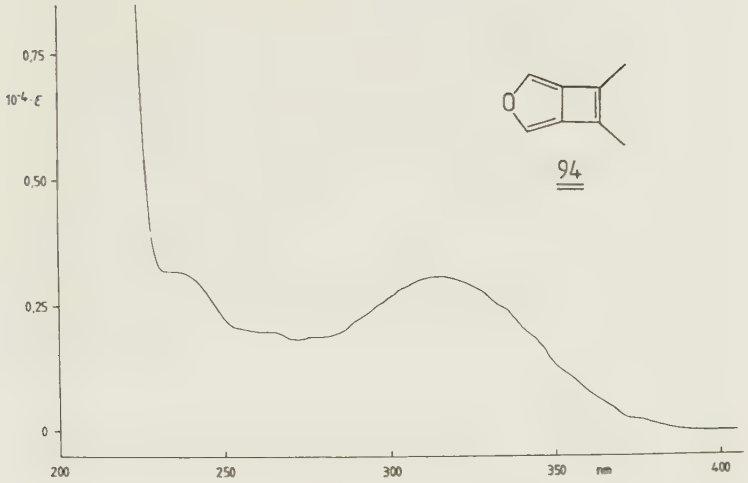


Abb. 29: UV-Spektrum von 94 (Lsm.: Cyclohexan)

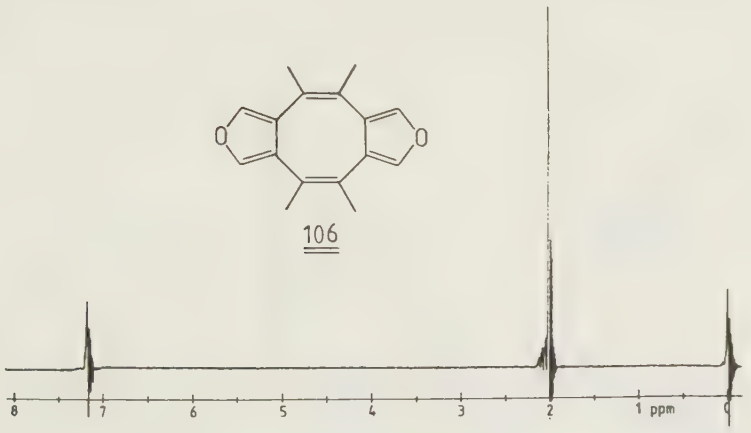


Abb. 30: ^{1}H-NMR-Spektrum von 106 (Aceton-d_6, 60 MHz)

auf ein aromatisches Furanderivat hinweist. Verwendet man Methanol als Lösungsmittel, so muß ein Sensibilisator (Benzophenon) zugesetzt werden und es ist etwa 10-fache Bestrahlungszeit erforderlich.

Die neue Verbindung ist nach dünnschichtchromatografischer Reinigung eine weiße, kristalline Substanz, deren Massenspektrum den höchsten Peak bei m/e = 240 (M^+, Basispeak) aufweist. Damit ist sie als Dimeres von 94 ausgewiesen.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt nur vier Arten von C-Atomen und weist damit, ebenso wie das ^{1}H-NMR-Spektrum, auf die symmetrische Struktur des Moleküls hin. Da außer den Methyl-C-Atomen nur olefinische C-Atome im Molekül sind, kann der dimeren Verbindung die Struktur des Cyclooctatetraenderivats 106 zugeordnet werden.

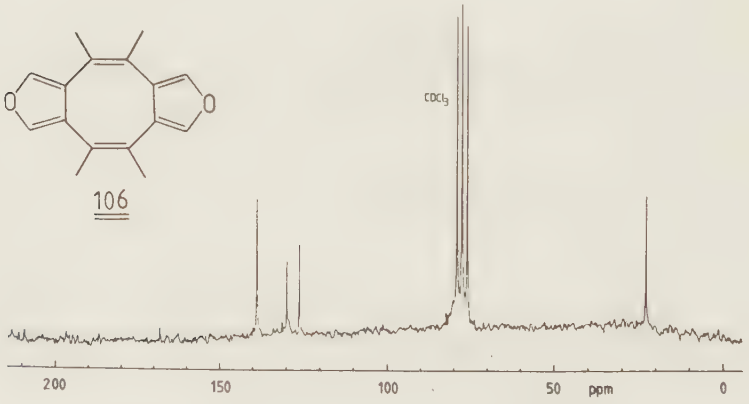
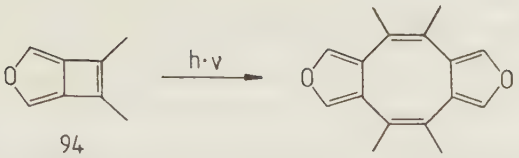
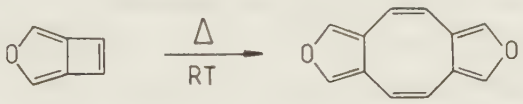


Abb. 31: ^{13}C-NMR-Spektrum von 106 ($CDCl_3$)



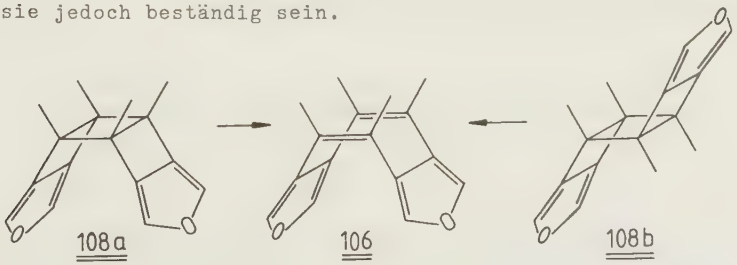
94 106

Im Gegensatz zu 94 zeigt die unsubstituierte Verbindung 85 die Dimerisierung schon bei Raumtemperatur als thermische Reaktion[43]):



85 107

Die Dimerisierung von 94 kann nicht direkt zu dem beobachteten Produkt 106 führen. Als Zwischenstufen bieten sich 108a bzw. 108b an, die bei Raumtemperatur jedoch nicht beobachtet werden. Bei tiefer Temperatur sollten sie jedoch beständig sein.



108a 106 108b

Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen einer bei -78°C bestrahlten Probe von 94 in Toluol-d_8 lieferten Hinweise auf die

Existenz dieser Zwischenstufen. Bei -70°C zeigt die bestrahlte Probe neben der Ausgangsverbindung 94 im aromatischen Bereich zwei neue Signale, sowie bei 1,4 ppm ein Signal, das bei Erwärmen auf -50°C in zwei Singuletts auseinanderrückt. Bei weiterem Erwärmen verringert sich langsam jeweils ein Singulett aus dem aromatischen Bereich und aus dem Methylbereich, während die Signale des Dimeren 106 neu erscheinen. Bei höherer Temperatur verschwinden auch die Signale des zweiten Zwischenproduktes, während das Spektrum von 106 weiterwächst.

Die deutlich unterschiedliche Stabilität der Zwischenstufen bietet die Möglichkeit, die Signale einander zuzuordnen. Sie könnte Ausdruck der unterschiedlichen Wechselwirkungen der Methylgruppen im Molekül sein, wobei der anti-Verbindung 108b die höhere Stabilität zukommen sollte. Eine sichere Entscheidung hierüber ist jedoch nicht möglich.

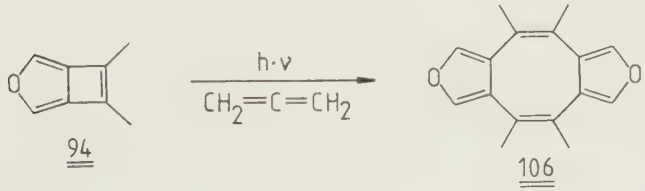
Tabelle 4: Eigenschaften von 108a und 108b

Zwischenstufe		108a (syn)	108b (anti)
NMR	s, 4H [ppm]	7,20	7,00
	s,12H [ppm]	1,40	1,45
$t_{1/2}$ (ca.) [min]		9,4	12
bei T [°C]		-5	+19

5.3. Versuch der Photoaddition von 6,7-Dimethyl-3-oxa-bicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 94 an Olefine

Da 94 relativ leicht photochemisch dimerisiert, sollte auch die Fähigkeit zu Photoaddition an Olefine erwartet werden. Zu Überprüfung dieser Eigenschaft wurde 94 mit einem etwa 10-fachen Überschuß von Propen in Aceton mit UV-Licht bestrahlt. Einziges dabei auftretendes Produkt war das Dimere 106. Auch längeres Bestrahlen unter Durchleiten von Propen durch die Lösung brachte das gleiche Ergebnis.

Der Versuch wurde mit Allen an Stelle von Propen wiederholt. Auch hier war das Ergebnis das gleiche, wie bei den vorhergehenden Versuchen. Auch die Bestrahlung bei -78°C einer ca. 1,5 %igen Lösung von 94 in Allen als Lösungsmittel brachte bereits nach 15 min ca. 35 % Umsatz zu dem Dimeren 106. Ein Reaktionsprodukt mit Allen konnte nicht beobachtet werden.



94 106

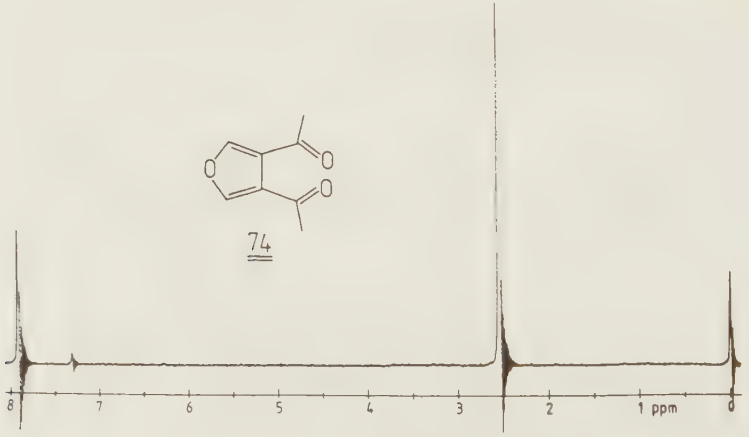
Offenbar reagiert 94 photochemisch extrem schnell mit gleichartigen Molekülen, sodaß Reaktionen mit anderen Molekülen trotz großen Überschusses und geringerer sterischer Hinderung nicht erfolgen.

5.4. Reaktion von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 94 mit Sauerstoff

Die auffälligste Eigenschaft von 94 (und die für seine Handhabung unangenehmste) ist seine extreme Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff.

94 74

Einziges Produkt der quantitativ verlaufenden Reaktion ist 3,4-Diacetylfuran 74, das schon bei der Synthese des Sulfons 46 als Zwischenprodukt auftrat. Die Struktur des Oxidationsproduktes konnte so durch Vergleich mit authentischem Material gesichert werden.

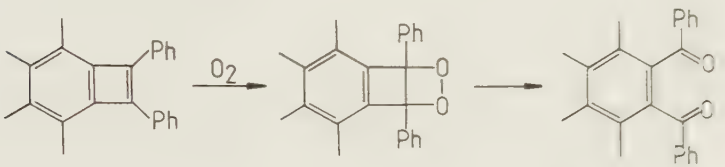


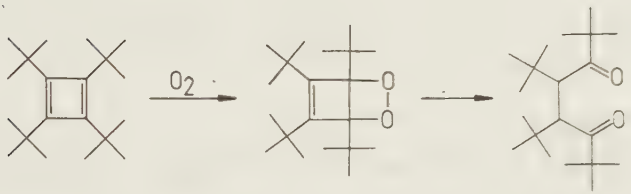
74

Abb. 32: ^{1}H-NMR-Spektrum von 74 ($CDCl_3$, 60 MHz)

Auch die unsubstituierte Verbindung, Furocyclobutadien 85, ist sauerstoffempfindlich. Jedoch scheint Sauerstoff hier nur Polymerisation auszulösen, ohne daß ein definiertes Produkt entsteht[43]).

Das Verhalten von 94 gegenüber Sauerstoff hat Parallelen bei verschiedenen Cyclobutadienderivaten[75-78]). Dazu die folgenden Beispiele:





Die Reaktionen verlaufen hier über Dioxacyclobutan-Zwischenstufen, die teilweise isolierbar sind.

Eine solche Zwischenstufe sollte auch bei der Reaktion von 94 mit Sauerstoff durchlaufen werden. Diese sollte sich NMR-spektroskopisch deutlich von dem Endprodukt 74 unterscheiden, dessen chemische Verschiebung der Furanprotonen durch die Konjugation mit beiden Carbonylgruppen bei besonders tiefem Feld erscheinen (8,0 ppm in CD_2Cl_2).

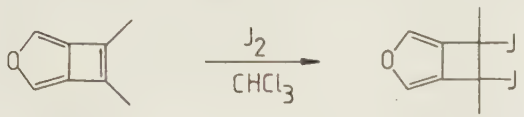
Um das erwartete Zwischenprodukt NMR-spektroskopisch nachzuweisen, wurde eine Lösung von 94 in CD_2Cl_2 bei

-78°C mit Sauerstoff gesättigt. Das NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte bei dieser Temperatur noch keine Reaktion mit Sauerstoff an. Erst nach Erwärmen auf -50°C konnte das langsame Entstehen der Signale des Diacetylfurans 74 beobachtet werden, während die Signale der Ausgangsverbindung verschwanden.
Die Halbwertszeit von 94 bei -43°C kann unter diesen Bedingungen (großer Sauerstoffüberschuß) grob auf etwa 30 min geschätzt werden.
Aus dem NMR-Spektrum lassen sich keine Hinweise auf ein Zwischenprodukt dieser Reaktion entnehmen. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Zwischenproduktes ist offenbar selbst bei tiefer Temperatur so hoch, daß seine Konzentration nicht die für die Beobachtung nötige Höhe erreicht.

5.5. Weitere Reaktionen von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo-[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 94

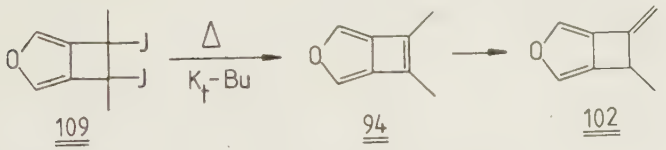
In Substanz und auch gelöst ist 94 thermisch bis über 100°C stabil. Es geht keine Reaktionen mit Dienen ein (Cyclopentadien, 1,3-Pentadien), ebensowenig mit MSA und Acetylendicarbonsäuredimethylester, und ist beständig gegen Essigsäure. Mit Halogenen (Brom, Jod), Chlorwasserstoff und Tetracyanoethylen (TCE) erfolgt jedoch schnelle Reaktion. Dabei weisen die NMR-Spektren der Reaktionsgemische mit Brom (s, 7,15 ppm, 2 H; s, 2,30 ppm, 6 H) und TCE (s, 7,50 ppm, 2 H; s, 1,80 ppm, 6 H) auf eine

Addition an die Doppelbindung im Vierring hin. Parallel dazu entstehen noch andere Produkte, da teilweise das Furansystem mit angegriffen wird. Eine Ausnahme bildet Jod. Hier erfolgt die Reaktion quantitativ:



94 109

Das Massenspektrum des Dijodids 109 zeigt einen Molekülpeak (m/e = 374, o,1 %) und Peaks bei m/e = 247 (M-J) und m/e = 120 (M-J_2, Basispeak). Die daraus ersichtliche leichte Abspaltbarkeit von Jod zeigt sich auch durch Rückreaktion zu 94 und anschließende Umlagerung nach 102, wenn man 109 mit K-t-Butylat oder anderen Basen zusammen erwärmt.



109 94 102

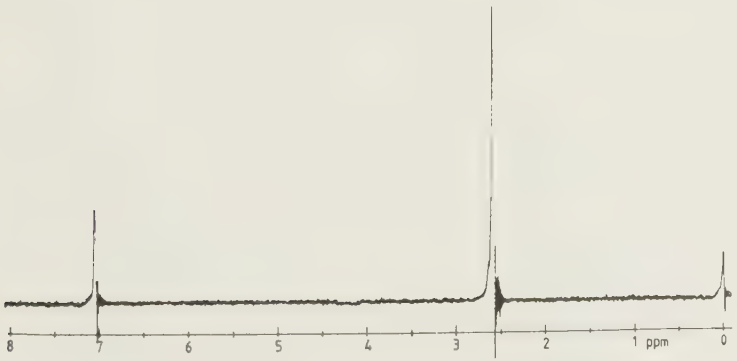
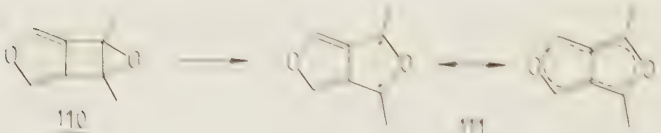


Abb. 33: ^{1}H-NMR-Spektrum von 109 (CCl_4, 60 MHz)

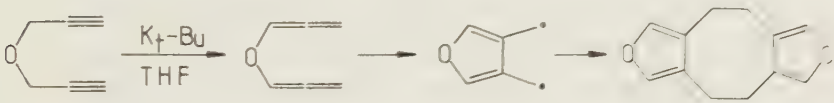
94 reagiert ebenfalls mit Peressigsäure und m-Chlorperbenzoesäure. Eines der dabei in geringer Menge entstehenden Produkte ist Diacetylfuran 74. Ein weiteres Produkt könnte das Epoxid 110 sein. Eine Identifizierung war jedoch wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht möglich. 110 könnte einen Zugang zu der interessanten Verbindung 111 bieten:



110 111

6. Abfangreaktionen mit 3,4-Dimethylenfuran-2,5-diyl 14

Als einzige Reaktion des Diradikals 14, das aus dem intermediären Diallen 18 zugänglich ist, war die Dimerisierung zu 19 bekannt[13-15]):

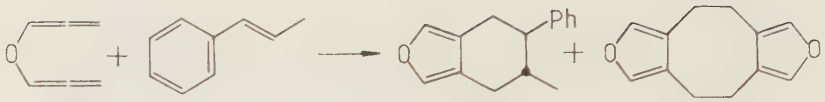


17 18 14 19

Um zu überprüfen, ob auch Cycloadditionen mit anderen Olefinen möglich sind, und welche Stereochemie sie besitzen, wurde 14 in Anwesenheit von potentiellen Reaktionspartnern generiert. Dabei wurde das Abfangreagenz in ca. 8-fachem Überschuß zu Dipropargylether 17 und K-t-Butylat in THF gegeben.
Als Reaktionspartner wurden folgende Olefine eingesetzt: Cyclohexen, Fumarsäurediethylester, trans-Zimtsäureethylester sowie cis- und trans-Propenylbenzol.

Bei Cyclohexen und cis-Propenylbenzol war die vorherrschende Reaktion die Dimerisierung von 14. Aus den Ansätzen mit Fumarsäurediethylester und trans-Zimtsäureethylester konnte kein Reaktionsprodukt isoliert werden.
Bei trans-Propenylbenzol 112 konnte die Addition erfolgreich mit der Dimerisierung konkurrieren. Bei 0°C Reaktionstemperatur verhielt sich die Menge an entstandenem Addukt 113 zum Dimeren 19 wie etwa 2:1, während sie bei

64°C auf etwa 2:1 absank.



18 112 113 19

Die Sterochemie der Substituenten in 113 wurde nicht bestimmt. Da jedoch nach gaschromatografischer Analyse nur ein Isomeres vorlag, sollte ihm aufgrund der Struktur der Ausgangsverbindung die trans-Struktur zukommen.

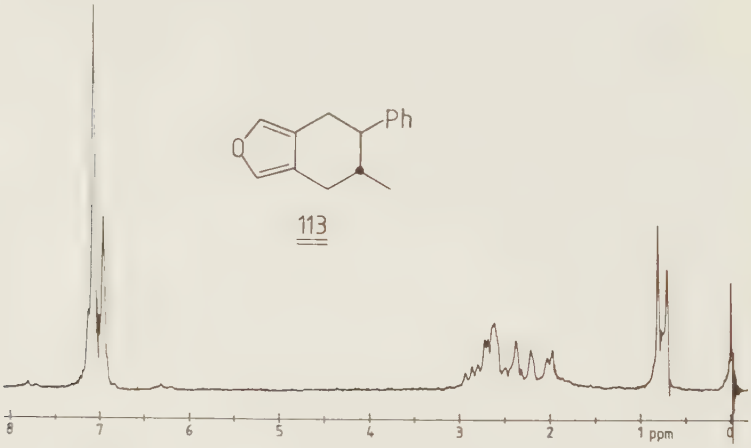


Abb. 34: ^{1}H-NMR-Spektrum von 113 (CCl_4, 60 MHz)

Die Versuche bestätigen das Vorliegen des intermediären Diradikals 6 und zeigen, daß die bevorzugte Reaktion die Dimerisierung ist. Die Reaktion mit Olefinen scheint stereospezifisch abzulaufen.

7. Zusammenfassung

Es werden Synthesen von Bis-(2,2-dibrom-3-methylcyclopropyl)-ether 44, E,E-2,3-Diethyliden-7-oxanorbonan 49a und 6,8-Dimethyl-7-thiabicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien-7-dioxid 46 beschrieben.

Die Umsetzung von 44 mit Methyllithium bei tiefer Temperatur und die Thermolyse von 49a bzw. 46 führen nicht zu dem gewünschten 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien 15. Endprodukt dieser Reaktion ist 3-Ethyl-4-vinylfuran 47, das durch 1,5-Wasserstoffverschiebung des intermediären 3,4-Diethylidenfuran-2,5-diyl 45 gebildet wird.

Das durch Thermolyse von Octa-2,6-diin-4,5-epoxid 93 entstehende 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 94 läßt sich basisch in 6-Methyl-7-methylen-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien 102 umlagern, das am Pd-Kontakt hydriert werden kann. Dabei entsteht cis-Dimethylfurocyclobuten 15a.

Dieses isomerisiert bei Temperaturen um 200°C in der Gasphase zu dem Z,E-Diradikal 45b, welches schnell zu 47 abreagiert.

Die Aktivierungsparameter dieser Reaktion wurden zu E_a = 39,39 ± 0,19 kcal/mol und A = (7,980 ± 1,865)·10^{14} s^{-1} bestimmt.

Da auch bei der Thermolyse von 49a bzw. des Sulfons 46, das als cis- trans-Gemisch vorliegt, nur 47 entsteht,

muß angenommen werden, daß das Diradikal 45a konfigurativ nicht stabil ist, und daß die Rotationsbarriere des disrotativen Ringschlusses nicht ermittelt werden kann.

Die Synthese und die spektroskopischen Eigenschaften des 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-triens 94 werden beschrieben. 94 besitzt einen Singulett-Grundzustand, zeigt mit 7,82 eV jedoch ein äußerst niedriges Ionisationspotential. Das HOMO des Moleküls konzentriert sich in erster Näherung in der Doppelbindung im Vierring. Die dadurch bedingte große Reaktionsfähigkeit wird durch die Methylgruppen eingeschränkt.
94 dimerisiert photochemisch zum Tetramethyldifurocyclooctatetraen 106, vermutlich über die Zwischenstufe des syn- und anti-Tetramethyldifurotricyclooctadien 108. Diese lagern sich bei Temperaturen von -5°C bzw. +19°C mit Halbwertszeiten von ca. 9,4 bzw. 12 min in das Endprodukt um.
Thermische Reaktionen werden beobachtet mit Tetracyanoethylen, Chlorwasserstoff und Halogenen. Jod wird quantitativ an die Doppelbindung im Vierring addiert. Mit Sauerstoff reagiert 94 vollständig zu 3,4-Diacetylfuran 74 ab.

Ausgehend von Diallenether 18 wurden Abfangreaktionen des intermediären Diradikals 14 durchgeführt. Mit trans-Propenylbenzol 112 wird neben dem Dimeren 19 das Produkt einer [4+2]-Addition 113 erhalten.

8. Beschreibung der Versuche

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

^{1}H-NMR-Spektren:	Varian A-60 D
	Varian T 60
	Bruker WP 80
	Varian NV 14

Bei der Beschreibung von ^{1}H-NMR-Spektren werden folgende Abkürzungen verwendet:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett

Die chemische Verschiebung ist bezogen auf TMS (innerer Standard, 0 ppm, δ-Skala).

^{13}C-NMR-Spektren:	Bruker WP-80
IR-Spektren:	Perkin-Elmer Infrarot-Gitter-Spektrometer PE 325
	Perkin-Elmer PE 681
Massenspektren:	Varian CH-5 MAT

Gaschromatografische Trennungen:

GC-Analyse:	Hewlett-Packard 5750 Research-Chromatograph Perkin-Elmer Fraktometer F 7 u. F 20 Autolab 6300 Digital-Integrator Perkin-Elmer M-2 Calculating-Integrator Trägergas: Wasserstoff
präparativ:	Varian-Aerograph 90 P Trägergas: Helium (ca. 80 ml/min) Säule und Temperatur wird im Text angegeben

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Für die Aufnahme der Fourier-Transform-NMR-Spektren danke ich Herrn Dr. W. Dietrich, Herrn Hartmann und Herrn Doering.

Herrn Dr. D. Müller und Mitarbeitern danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Für die Hilfe bei gaschromatografischen Arbeiten und bei der Aufnahme von IR-Spektren mit dem PE-681 danke ich Herrn Ing.-grad. R. Breuckmann, sowie Herrn Dipl.-Chem. Th. Mühlenbernd für IR-Aufnahmen.

Für die Durchführung von Tieftemperatur-NMR-Messungen danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Erker und Herrn Dipl.-Chem. K. Engel.

Herrn Prof. Dr. R. Sustmann und Mitarbeitern, Universität Essen - GHS, danke ich für die Aufnahme von PE- und ESR-Spektren.

Herrn J. Jäger danke ich für das Fotografieren der abgebildeten Spektren.

Für Diskussionen und Anregungen danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Erker, Herrn Dr. W. Hoffmann, Herrn Dr. H. Meier, Herrn Dr. H.-W. Lennartz, Herrn Dr. P. Hörstermann, Herrn Dipl.-Chem. D. Boxberg, Herrn Dipl.-Chem. H.-J. Oslowski, Herrn Dipl.-Chem. N. Rohse, Herrn Dipl.-Chem. M. Böhm, Herrn Dipl.-Chem. M. Stenger und Herrn G. Rabich.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit gilt Herrn Professor Dr. W. R. Roth.

2,2'-Dichlordipropylether 42[19])

134 g Dipropylenglycol 41 (1 mol) und 158 g Pyridin (2 mol) wurden in einem 1000 ml-Rundkolben vorgelegt, auf 0°C gekühlt und unter Rühren langsam mit 262 g $SOCl_2$ (2,2 mol) versetzt. Dabei wurde die Temperatur auf 0°C gehalten.

Die Reaktion ist stark exotherm. Das nach und nach ausfallende Pyridiniumsalz wurde durch Zugabe von $CHCl_3$ aufgelöst.

Nach dem Zutropfen von $SOCl_2$ wurde noch 12 Std. weitergerührt und die Lösung dann auf Eis/HCl gegossen. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die org. Phasen wurden mit ges. $NaHCO_3$-Lösung neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destilliert.

Zwischen 71 und 79°C (ca. 14 Torr) wurde das Produkt aufgefangen. Die farblose, klare Flüssigkeit ist durch eine Verbindung verunreinigt, die sich im NMR-Spektrum durch ein Dublett bei 1,3 ppm auszeichnet. Eine gaschromatografische Abtrennung dieser Verbindung war nicht möglich.

GC-Trennbedingungen: DC 200, 20 %, 2 m, 110°C,

t_R = 4,5 min

Ausbeute: 125 g Dichlorid 42 (73 % d. Th.)

Zum Vergleich wurde die Chlorierung mit PCl_3 ausgeführt. 28 g PCl_3 (0,2 mol) wurden in 50 ml $CHCl_3$ vorgelegt und unter Rühren bei 0°C 13,4 g (0,1 mol) Diol 41, gelöst in 20 ml $CHCl_3$, dazugetropft. Nach einer Stunde wurde aufgearbeitet (wie oben). Das Produkt hatte die gleiche Zusammensetzung wie bei der Reaktion mit $SOCl_2$. Ausbeute: 8,5 g Dichlorid 42 (50 % d. Th.)

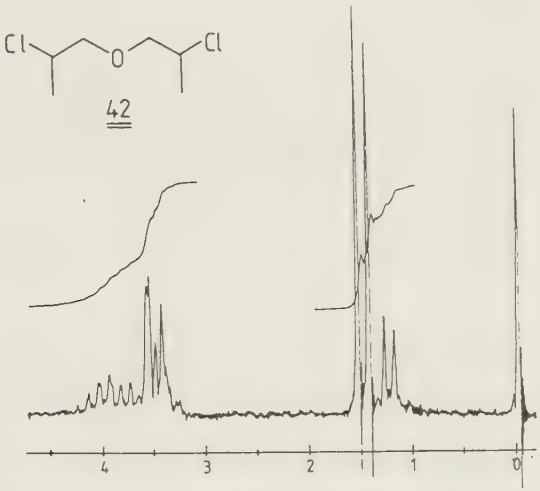


Abb. 35: ^{1}H-NMR-Spektrum von 42 (CCl_4, 60 MHz)

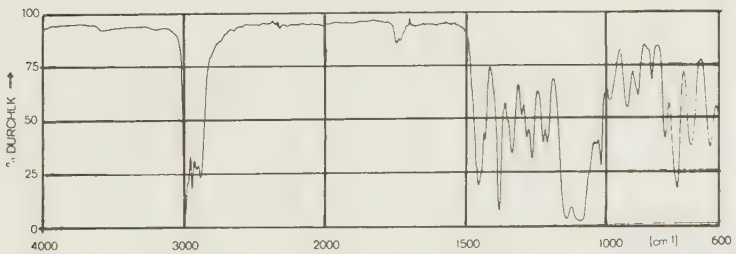


Abb. 36: IR-Spektrum von 42 (Film)

Dipropenylether 43

Nach Gilles und Schimmel[19]) entsteht Dipropenylether 43 beim Eintropfen von 2,2'-Dichlordipropylether 42 in ein mit KOH-Pulver versehenes, auf 190°C aufgeheiztes Kupfergefäß. Bei dem analogen, in einem Glasgefäß ausgeführten Versuch destillierte hauptsächlich das Ausgangsprodukt ab. Deshalb wurde die Reaktion in Triethylenglycol durchgeführt[81]).

51,3 g Dichlorid 42 (0,3 mol) und 84 g KOH (1,5 mol) wurden in 220 ml trockenem Triethylenglycol gelöst (250-ml-Kolben) und in einem Graphitbad unter Rühren langsam auf 200°C erwärmt. Ab etwa 130°C begann eine farblose Flüssigkeit abzudestillieren. Nach ca. 1 Std. war die Reaktion beendet.

Die Flüssigkeit wurde bei Normaldruck destilliert. Die Fraktion zwischen 115 und 120°C bestand aus dem Gemisch der isomeren Dipropenylether 43.

Ausbeute: 15 g Dipropenylether 43 (50,8 % d. Th.)

Die Reaktion wurde auch erfolgreich in Triethylenglycoldimethylether (Triglyme) durchgeführt.

Die Isomeren lassen sich gaschromatografisch trennen: Carbowax 20 m, 20 %, 2 m, 100°C, t_R = 3 bis 6 min.

Massenspektrum, m/e (%): 98 (67, M^+), 83 (8), 69 (30), 58 (57), 57 (82), 56 (8), 55 (10), 43 (9), 41 (100), 39 (77), 31 (18).

Die Massenspektren der Isomeren unterscheiden sich praktisch nicht voneinander.

Die Aufspaltung der Signale im NMR-Spektrum (Abb. 37) läßt auf das cis-trans-Isomere schließen.

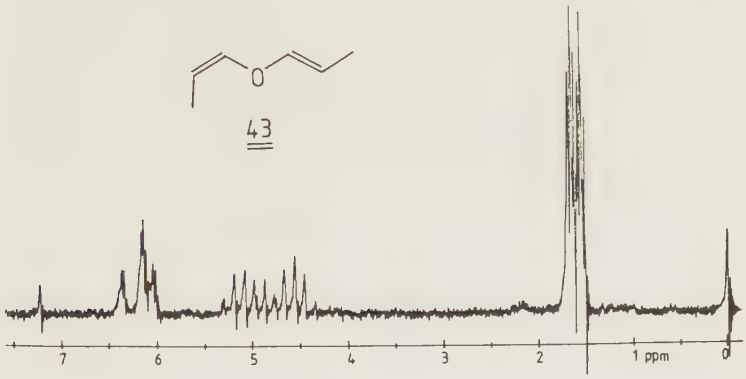


Abb. 37: ^{1}H-NMR-Spektrum von cis-trans-43

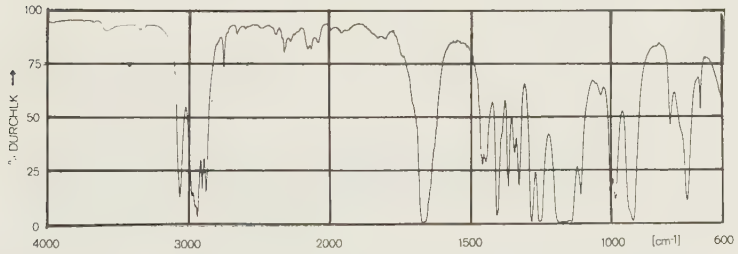


Abb. 38: IR-Spektrum von cis-trans-43

Bis-(2,2-dibrom-3-methylcyclopropyl)-ether 44

7 g Dipropenylether 43 (0,071 mol) und 39 g $CHBr_3$ (0,14 mol + 10%) wurden auf 0°C gekühlt und mit 0,4 g Benzyltriethylammoniumchlorid versetzt. Unter Rühren wurden 22 ml 50%-ige Natronlauge zugegeben[20,24]. Danach wurde 14 Std. weitergerührt, wobei sich die Lösung braun färbte und viskos wurde.
Anschließend wurde mit 200 ml Wasser verdünnt. Phasentrennung und Exraktion der wäßrigen Phase (mit CH_2Cl_2) bereiteten Schwierigkeiten, da sich eine relativ stabile Emulsion ausbildete.
Die organischen Phasen wurden getrocknet (Na_2SO_4) und am Rotationsverdampfer eingedampft.
Rückstand: ca. 3 g einer schwarzen Flüssigkeit,
Rohausbeute: 9,5%.

Wegen der geringen Ausbeute und der Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung wurde eine zweite Methode angewandt[25]: 46 g Kalium-t-butylat (0,2 mol + 100%) wurden in 280 ml Pentan vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Im Verlaufe von 2,5 Std. wurde eine Lösung aus 10 g Dipropenylether 43 (0,1 mol) und 103 g $CHBr_3$ (0,2 mol + 100%) in 170 ml Pentan zugetropft, wobei die Temperatur nicht über -30°C stieg. Es wurde noch 14 Std. nachgerührt, wobei die Temperatur langsam auf 0°C anstieg.
Der Ansatz wurde in 500 ml Eiswasser gegossen und die wäßrige Phase 4 mal mit CH_2Cl_2 extrahiert, die org. Pha-

sen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Der dunkle, flüssige Rückstand wurde auf eine 10 cm lange Kieselgelsäule aufgetragen und mit Hexan eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb eine gelbliche, viskose Flüssigkeit zurück, die bei 80 bis 110°C Badtemperatur (0,01 Torr) über eine kurze Winkelbrücke destilliert wurde.

Ausbeute: 9,6 g Tetrabromid 44, (21,3% d. Th.), farblose, klare Flüssigkeit, viskos.
NMR- und IR-Spektrum: Abb. 1 u. 2, Seite 12 u. 13.

Massenspektrum, m/e (%): 359, 361, 363, 365 (2, 4, 4, 2, M^+-Br), 211 213, 215 (13, 24, 12, $Br_2CH_3C_3H_2^+$), 131, 133 (14, 14, $BrCH_3C_3H^+$), 53 (15, $CH_3C_3H_2^+$), 51 (14), 43 (100), 39 (16), 27 (16).

Reaktion von Bis-(2,2-dibrom-3-methylcyclopropyl)-ether 44 mit Methyllithium[26])

a: 1,77 g Tetrabromid 44 (4 mmol) wurden in ca. 40 ml trockenem Ether gelöst (100 ml-Zweihalskolben) und mit Argon gesättigt. Anschließend wurde auf -50°C gekühlt und unter Rühren langsam 10 ml Methyllithium-Lsg. (ca. 16 mmol) in Ether (ca. 1,6 molar) eingetropft (45 min). Danach wurde noch 2 Std. gerührt, wobei die Temperatur auf 0°C stieg. Dann wurde mit gesättigter $NaHSO_4$-Lsg.

schwach angesäuert und die org. Phase nach ihrer Abtrennung mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Beim vorsichtigen Abdampfen des Ethers blieb eine schwarze, unlösliche Masse zurück.

Alle Arbeiten wurden in Argon-Atmosphäre ausgeführt und die Temperatur von $0^{\circ}C$ nicht überschritten.

Ähnliche Versuche mit Zusatz von Hydrochinon sowie Pentan als Lösungsmittel hatten das gleiche Ergebnis.

Wurde nach dem Zutropfen der Methyllithium-Lösung oder nach der Hydrolyse des Methyllithiumüberschusses SO_2 eingeleitet, so erfolgte sofort Schwarzfärbung. In der nach dem Aufarbeiten erhaltenen schwarzen Masse war kein Sulfon enthalten (NMR).

b: 2,7 g Tetrabromid 44 (6,1 mmol) und eine geringe Menge Hydrochinon wurden in 5 ml trockenem, entgasten Ether gelöst und unter Rühren in Argon-Atmosphäre bei $-50^{\circ}C$ 10 ml Methyllithium-Lösung (1,6 molar in Ether) zugetropft (15 min). Nach einer Stunde wurde die Lösung unter Vakuum (0,1 Torr) bei $-45^{\circ}C$ in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage destilliert.
Durch das Destillat wurde bei Raumtemperatur ein Argon-Strom geleitet, bis der größte Teil des Lösungsmittels verdampft war. Zurück blieben ca. 100 µl einer gelben Flüssigkeit, die im NMR-Spektrum neben den Signalen von Ether und Verunreinigungen die Signale von 3-Ethyl-4-

vinylfuran 47 zeigte. ^{1}H-NMR-Spektrum: Abb. 13, Seite 37.

Darstellung von 2,3-Di-(hydroxymethyl)-7-oxanorbornan 52

a: MSA-Addukt 50

19,6 g MSA (0,2 mol) und ca. 15 g Furan (0,22 mol) wurden zusammen in ca. 200 ml Ether gelöst und über Nacht stehengelassen. Danach wurde noch 30 min rückflußdestilliert und das Lösungsmittel und der Furanüberschuß am Rotationsverdampfer abgezogen. Zurück blieb praktisch reines Addukt als weiße, kristalline Masse.

Ausbeute: 33 g Addukt 50 (100% d. Th.)

^{1}H-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 60 MHz, ppm): 6,5 (s, 2H), 5,2 (s, 2H), 3,2 (s, 2H).

b: Hydrierung von 50

19,14 g Addukt 50 wurden in ca. 250 ml Essigester gelöst, mit 2 Spatelspitzen Pd/Aktivkohle versetzt und in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach einem Verbrauch von ca. 2,6 l H_2 kam die Hydrierung zum Stillstand. Die Lösung wurde filtriert und am Rotationsverdampfer eingedampft. Das Produkt ist eine relativ reine, weiße, kristalline Substanz.

Ausbeute: 19,4 g Rohprodukt 51 (100% d. Th.)

^{1}H-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 60 MHz, ppm): 4,8 (s, breit, 2H), 3,3 (s, 2H), 1,75 (s, breit, 4H).

c: Reduktion von 51

51 ist relativ unlöslich in Ether, daher mußte die Reaktion in THF durchgeführt werden.
6 g $LiAlH_4$ wurden in 80 ml trockenem THF suspendiert und unter Rühren (Rückflußkühlung) 19,4 g 51 (0,12 mol) in 70 ml THF zugetropft (ca. 30 min). Danach wurde noch 30 min unter Rückfluß erwärmt und dann unter Kühlung der Überschuß an $LiAlH_4$ mit gesättigter Na_2SO_4-Lösung hydrolysiert.
Es wurde filtriert und der Rückstand noch 4 mal mit THF aufgeschlämmt und wieder filtriert. Die Filtrate wurden am Rotationsverdampfer eingedampft, der Rückstand mit Ether aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet und wieder eingedampft. Der Rückstand wurde unter Vakuum destilliert.

Siedepunkt: ca. 140°C (0,01 Torr)
Ausbeute: 15,3 g Diol 52 (83% d. Th.), farblose Flüssigkeit, kristallisiert bei Raumtemperatur langsam zu einer weißen, wachsartigen Masse.

^{1}H-NMR-Spektrum (Aceton-d_6, 60 MHz, ppm): 4,3 (s, breit, 2H), 4,1 (s, variabel, mit D_2O auszuschütteln, 2H), 3,5 (m, 4H), 2,1 (m, 2H), 1,6 (s, 4H).

Massenspektrum, m/e (%): 157 (2, M^+-1), 127 (10, M^+-CH_2OH), 109 (19), 97 (21), 87 (41), 85 (66), 81 (40), 79 (37), 71 (46), 67 (47), 54 (55), 42 (60), 41 (93), 30 (100), 26 (51).

Oxidation von 2,3-Di-(hydroxymethyl)-7-oxanorbornan 52[60])

8,2 g Pyridiniumchlorochromat (37,9 mmol) wurden in 50 ml CH_2Cl_2 suspendiert und unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min mit 2 g Diol 52 (12,7 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Es wurde noch 2 Std. gerührt, dann 200 ml Ether zugegeben und über eine kurze Säule mit Florisil filtriert. Das Filtrat wurde zur Entfernung des Pyridins mit 5%-iger Schwefelsäure gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedampft. Die Substanz wurde aus Benzol/Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,0 g einer weißen, feinkristallinen Substanz, (51,3% d.Th.).
Das NMR-Spektrum enthält keine Hinweise auf ein Aldehyd. Das IR-Spektrum (starke Bande bei 1780 cm^{-1}) in Verbindung mit NMR-Spektrum und Massenspektrum (Massenfeinbestimmung ergibt Summenformel $C_8H_{10}O_3$) weisen dem Produkt die Struktur des Lactons 57 zu.

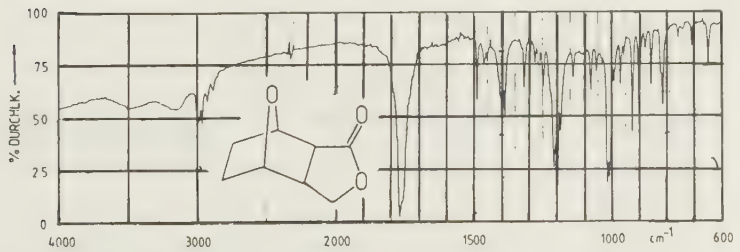
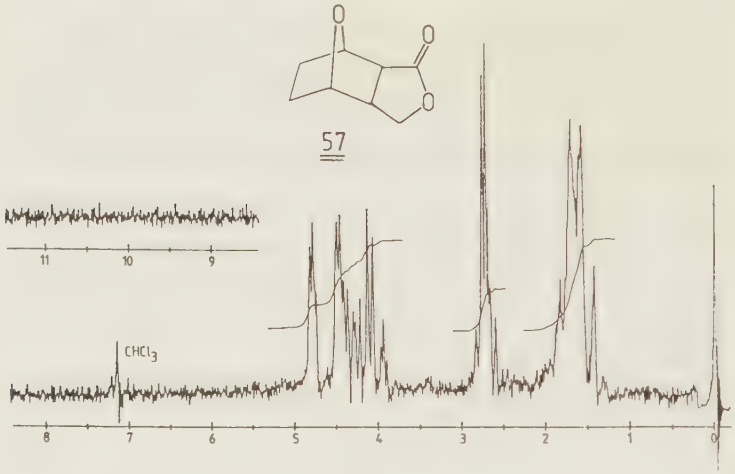


Abb. 39: IR-Spektrum von 57 (Film)

Massenspektrum, m/e (%): 154 (5, M^+), 136 (5), 125 (4), 86 (45), 85 (55), 81 (31), 70 (100), 69 (25), 68 (36), 67 (31), 55 (17), 54 (21), 53 (24), 42 (21), 41 (47), 38 (44), 31 (12).



57

Abb. 40: ^{1}H-NMR-Spektrum von 57 ($CDCl_3$, 60 MHz)

Reduktion von 2,3-Diacetyl-7-oxanorbon-2-en 58

5 g $LiAlH_5$ (0,13 mol) wurden in einem 1000 ml-Kolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer in 150 ml trockenem Ether suspendiert. Im Verlaufe von 30 min wurden unter heftigem Rühren 10,8 g 58 (0,06 mol), gelöst in 100 ml trockenem Ether, eingetropft. Dabei erwärmte sich die Lösung zum Sieden. Es wurde noch 30 min gerührt und dann der Überschuß an $LiAlH_4$ durch Eintropfen gesättigter Na_2SO_4-Lösung hydrolysiert.

Danach wurde filtriert und der Rückstand noch 3 mal mit Ether aufgeschlämmt und wieder filtriert. Die Filtrate wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und restliches Lösungsmittel unter Vakuum (0,01 Torr) und Erwärmen auf 70°C abgezogen.

Ausbeute: 7,1 g Diol 59 (64% d. Th.), farblose, hochviskose Flüssigkeit.
Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung für die folgende Reaktion eingesetzt. Kurzwegdestillation bei ca. 97°C (0,01 Torr) ist möglich.

Massenspektrum, m/e (%): 166 (4, M^+-H_2O), 156 (9, $M^+-C_2H_4$), 141 (17), 123 (100), 109 (8), 95 (27), 82 (12), 79 (12), 67 (17), 55 (14), 45 (21), 43 (79), 41 (22), 39 (15).

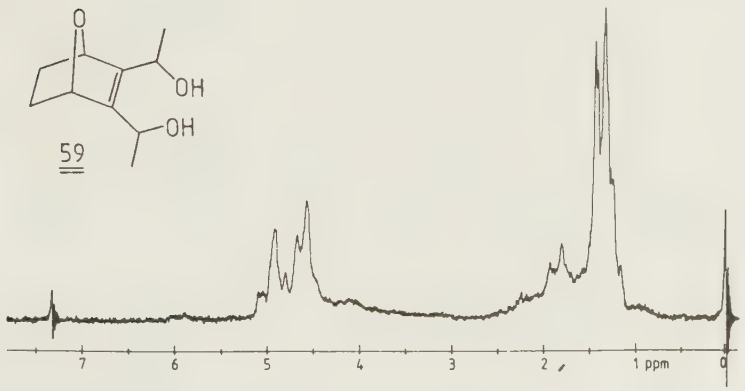


Abb. 41: ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 60 MHz), von 59

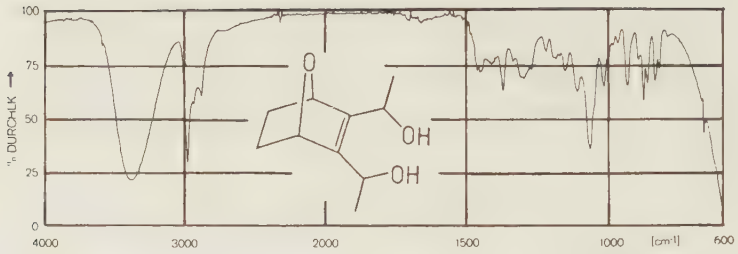


Abb. 42: IR-Spektrum von 59 (Film)

Mesylierung von Diol 59

7 g Diol 59 (38 mmol) und 10 g Methansulfonsäurechlorid (0,087 mol) wurden in 10 ml Pyridin gelöst und 24 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach wurde der Ansatz auf 100 ml Eis/Wasser gegossen, mit HCl leicht angesäuert und anschließend mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wurde mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedampft.
Zurück blieben 4,4 g Rohprodukt 60 (42% Rohausbeute), eine gelbe, viskose Flüssigkeit.
Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung für die nachfolgende Reaktion eingesetzt.

Finkelstein-Reaktion mit Dimesylat 60[28])

4,4 g Rohprodukt der Mesylierung von 59 wurden in 20 ml Aceton gelöst, 5,83 g NaJ zugegeben und 30 min zum Sieden erhitzt. Danach wurde filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer vorsichtig eingedampft, mit Ether aufgenommen und diese Lösung mit $Na_2S_2O_3$-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wurde wieder eingedampft. Zurück blieb eine geringe Menge einer gelblichen Flüssigkeit, die bei 0,01 Torr (etwa 40°C) destilliert wurde.

Ausbeute: 600 mg 49a (25% d. Th., bezogen auf das eingesetzte Rohprodukt von 60).

E,E-Diethyliden-7-oxanorbornan 49a wurde gaschromatografisch gereinigt.
Trennbedingungen: DC 200, 20%, 2 m, 120°C, t_R = 7,5 min.
NMR- und IR-Spektrum: Abb. 3 u. 4, Seite 19 u. 20

Massenspektrum, m/e (%): 150 (90, M^+), 135 (38, M^+-CH_3), 122 (85, $M^+-C_2H_4$), 107 (83), 105 (21), 93 (61), 91 (79), 79 (100), 77 ((69), 67 (15), 65 (27), 55 (17), 53 (32), 51 (27), 43 (29), 41 (51), 59 (59), 29 (22), 27 (45).

Thermolyse von E,E-Diethyliden-7-oxanorbornan 49a

50 µl 49a wurden in 450 µl Aceton-d_6 gelöst und mit einer gasdichten Spritze in den auf Seite 21 beschriebenen Röhrenofen eingespritzt (Abb. 52, Seite 118).

Der Ofen war auf 650°C aufgeheizt und evakuiert (0,01 Torr). Das Pyrolysat kondensierte sofort bei -196°C im Auffangkolben. Anschließend wurde mit Stickstoff belüftet und das Produkt nach dem Auftauen NMR-spektroskopisch untersucht.
Die Signale von Dimethylfurocyclobuten 15 waren nicht vorhanden. Neben den Signalen der Ausgangsverbindung 49a waren die Signale von 3-Ethyl-4-vinylfuran 47 etwa im Verhältnis 12:1 zu sehen. Zusätzlich waren noch scharfe Singuletts bei 7,2; 5,3 und 2,9 ppm, sowie über den ganzen Bereich verteilte kleinere Signale zu erkennen.

Versuch der Alkylierung von 3-Oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]-octa-1,4-dien-7-dioxid 64

a: 100 mg 64 (0,63 mmol) wurden in 20 ml trockenem, entgasten (Ar) THF gelöst, auf -78°C gekühlt und unter Rühren ca. 1 ml Methyllithium-Lösung (ca. 1,5 mmol) zugegeben. Nachdem noch 30 min weitergerührt wurde, wurden ca. 300 mg Methyljodid (2,1 mmol), gelöst in 10 ml THF, innerhalb von 5 min zugetropft. Es wurde noch ca. 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde auf Raumtemperatur erwärmt, der größte Teil des Lösungsmittels abgezogen, der Rest mit 20 ml Wasser aufgenommen und mit Ether extrahiert. Die Etherphase wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand war eine weiße, kristalline Substanz, die durch NMR-Vergleich als reine Ausgangsverbindung zu erkennen war.

b: 80 mg 64 (0,51 mmol) wurden in 10 ml trockenem, entgasten THF gelöst und auf -50°C gekühlt. Unter Rühren wurden ca. 0,5 ml (1,17 mmol) einer ca. 15%-igen n-Buthyllithium-Lösung in Hexan zugegeben und eine Std. bei dieser Temperatur weitergerührt. Danach wurden ca. 300 mg Methyljodid (2,11 mmol) zugegeben und eine weitere Std. bei -50°C gerührt. Danach wurde wie unter a angegeben aufgearbeitet.
Auch hier wurde reine Ausgangsverbindung zurückgewonnen.

Darstellung von 6,8-Dimethyl-3-oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]-octa-1,4-dien-7-dioxid 46

Versuch der Addition von 2,5-Dihydroxyhex-3-in 78 an Furan

a: 5 g 78 wurden in 20 ml Furan gelöst und 12 Std. unter Rückfluß gekocht. Danach wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand war reines Ausgangsprodukt.

b: 5 g 78 (44 mmol) und 6 g Furan (88 mmol) wurden in 100 ml Toluol gelöst und 24 Std. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert, zurück blieb Hexindiol 78. Ein Additionsprodukt mit Furan war nicht entstanden.

c: 3,9 g 78 (34 mmol) und 2,7 g Furan (40 mmol) wurden in einer 10 ml-Glasampulle eingeschmolzen und im Ölbad 20 Std. auf 150°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde

geöffnet und das überschüssige Furan abdestilliert. Zurück blieb reine Ausgangsverbindung.

Oxidation von 2,5-Dihydroxyhex-3-in 78 bei tiefer Temperatur

5,7 g 78 (50mmol) wurden in 15 ml Aceton (p. a.) gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren und weiterer Eiskühlung wurde im Verlaufe von 30 min eine Lösung aus 10 g CrO_3 (100 mmol), 30 ml Wasser und 8 ml conc. H_2SO_4 zugetropft[40,82]. Danach wurde noch 1 Std. gerührt, dann 120 ml Wasser zugegeben und das Gemisch 5 mal mit Ether extrahiert. Die Etherphasen wurden mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft.

Ausbeute: 3 g 2-Hydroxyhex-3-in-5-on 79 (53% d. Th.), nach Destillation eine farblose, klare Flüssigkeit.

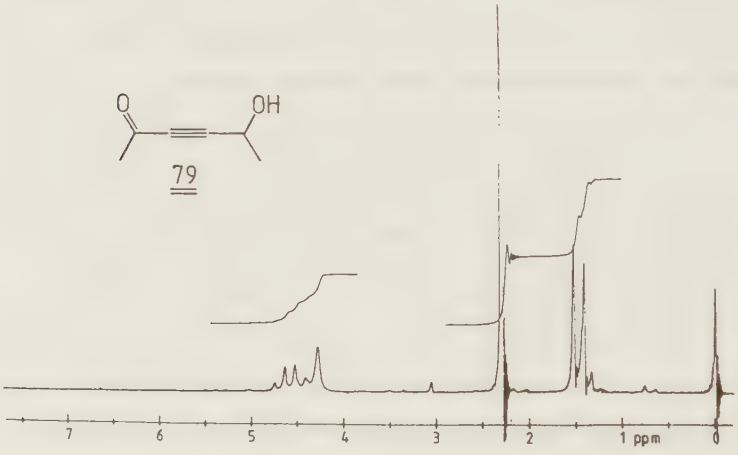


Abb. 43: ^{1}H-NMR-Spektrum von 79 (CCl_4, 60 MHz)

Massenspektrum von 79, m/e (%): 112 (3, M^+), 97 (42, M^+-CH_3), 75 (22), 73 (22), 69 (44, M^+-CH_3CO), 55 (29), 53 (49), 43 (100, CH_3CO^+).

Versuch der Addition von 2-Hydroxyhex-3-in-5-on 79 an Furan

a: 1 g 79 wurden in 20 ml Furan gelöst und 12 Std. unter Rückfluß gekocht. Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand bestand aus der Ausgangsverbindung (NMR).

b: 1 g 79 (8,9 mmol) wurden mit 2 g Furan (29 mmol) in 10 ml Toluol gelöst und unter Rückfluß 24 Std. gekocht. In der Lösung konnte kein Addukt von 79 an Furan nachgewiesen werden (NMR).

c: 1 g 79 (8,9 mmol) und ca. 0,7 g Furan (10 mmol) wurden in einer abgeschmolzenen Glasampulle 24 Std. auf 100°C erwärmt. Danach war im Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch ein Addukt der Verbindungen nicht nachzuweisen.

Oxidation von 2,5-Dihydroxyhex-3-in 78 bei höherer Temperatur

52 g Hexindiol 78 (0,46 mol) wurden in 100 ml Aceton (p. a.) in einem 1000 ml-3-Halskolben mit Rührer und Rückflußkühler vorgelegt. Im Verlaufe von 30 min wurde eine Lösung aus 95 g CrO_3 (0,95 mol) in 200 ml Wasser und 95 ml conc. H_2SO_4 zugetropft. Dabei war heftiges Rühren erforderlich, um Klumpenbildung zu vermeiden.

Die Lösung erwärmte sich während der Reaktion stark. Mit einem Eisbad wurde die Temperatur auf 60 bis 65°C gehalten, sodaß noch leichte Rückflußdestillation stattfand. Nach der Zugabe wurde noch 10 min ohne Kühlung weitergerührt, dann auf 0°C gekühlt und mit Eiswasser auf 750 ml verdünnt. Die Lösung wurde 6 mal mit Ether extrahiert, die Etherphasen mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung neutral gewaschen (3 mal), mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum eingedampft, wobei die Badtemperatur nicht über die Raumtemperatur stieg. Die restlichen flüchtigen Anteile wurden anschließend bei 0,01 Torr (Raumtemp.) abgezogen.

Ausbeute: 33 g Diacetylacetylen 72 (66% d. Th.), eine leicht rötliche Flüssigkeit, ca. 90%-ig. Das Produkt wurde in dieser Form für die Addition an Furan eingesetzt.

72 kann bei ca. 35°C (0,01 Torr) destilliert werden. Durch Erwärmen bildet sich jedoch im Destillierkolben eine schwarze Masse aus, sodaß die Ausbeute auf etwa die Hälfte zurückgeht.
72 ist eine farblose, klare Flüssigkeit mit stechendem, tränenreizenden Geruch. Bei Berührung mit der Haut wird diese dauerhaft intensiv gelb gefärbt.

Massenspektrum, m/e (%): 110 (16, M^+), 95 (50, M^+-CH_3), 67 (17, M^+-CH_3CO), 53 (100), 43 (71, CH_3CO^+).

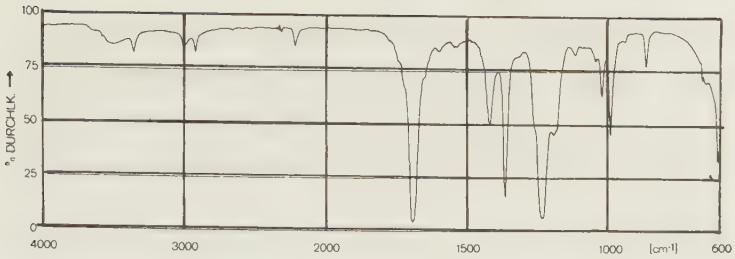
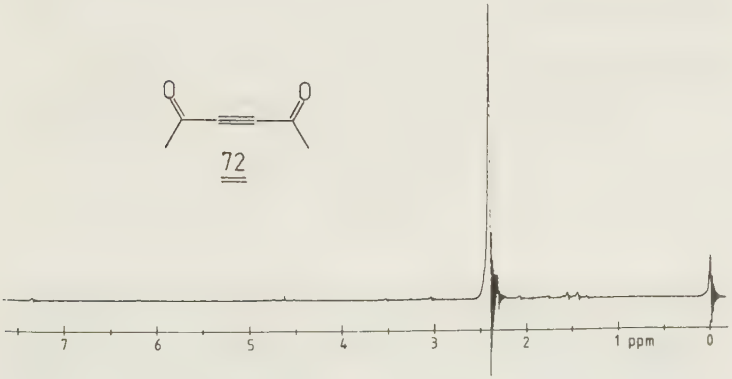


Abb. 44: IR-Spektrum von 72 (Film)



72

Abb. 45: ^{1}H-NMR-Spktrum von 72 ($CDCl_3$, 60 MHz)

2,3-Diacetyl-7-oxanorborna-2,5-dien 73

33 g Diacetylacetylen 72 (0,30 mol), (Rohprodukt), wurden mit 82 g Furan (1,2 mol) versetzt und im Wasserbad (Raumtemp.) über Nacht stehengelassen. Anschließend wurde das überschüssige Furan bei 30°C (0,01 Torr) abgezogen.

Ausbeute: 43 g Addukt 73 (80,5%, bezogen auf Rohprodukt 72), eine rötliche, leicht viskose Flüssigkeit, ca. 90%-ig. Das Produkt wurde in dieser Form für die folgende Reaktion eingesetzt.
Für die Spektren wurde die Verbindung 2 mal dünnschichtchromatografisch gereingt.

Massenspektrum, m/e (%): 178 (2, M^+), 137 (13), 135 (31, M^+-CH_3CO), 95 (6), 68 (57), 53 (13), 39 (16).

NMR-Spektrum: Abb. 5, Seite 28.

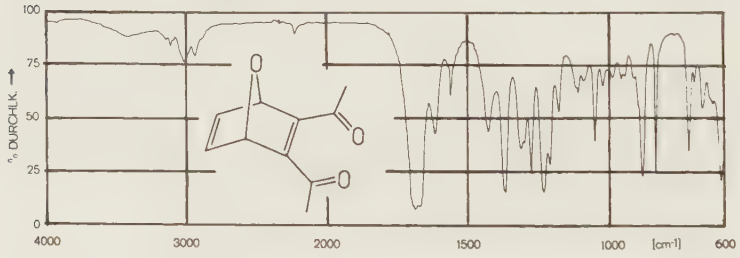


Abb. 46: IR-Spektrum von 73 (Film)

2,3-Diacetyl-7-oxanorborn-2-en 58

20 g Roh-Addukt 73 (0,11 mol) wurden in einem 500 ml-3-Halskolben in 250 ml Essigsäureethylester gelöst, ca. 0,2 g Katalysator (10% Pd auf Aktivkohle) zugegeben und in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach Aufnahme von 2,5 l Wasserstoff (0,11 mol) wurde unterbrochen. Die Lösung wurde filtriert und eingedampft. Anschließend wurde bei ca. 90°C (0,01 Torr) über eine kurze Brücke destilliert.

Ausbeute: 17,3 g 58 (95% d. Th., bezogen auf reine Ausgangsverbindung 73). 58 ist eine farblose, klare, leicht viskose Flüssigkeit.

Massenspektrum, m/e (%): 180 (3, M^+), 152 (35), 137 (100, M^+-CH_3CO), 95 (9), 43 (98, CH_3CO^+), 39 (9).

NMR-Spektrum: Abb. 6, Seite 28.

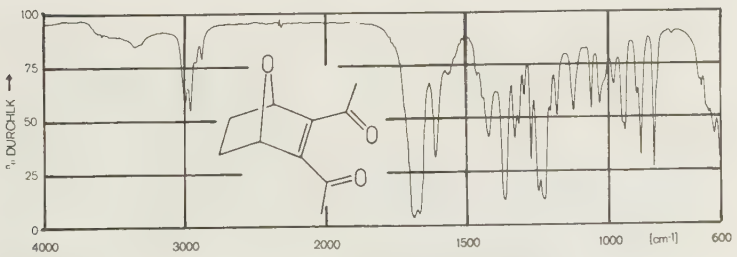


Abb. 47: IR-Spektrum von 58 (Film)

3,4-Diacetylfuran 74

17,3 g 2,3-Diacetyl-7-oxanorborn-2-en 58 (96 mmol) wurden in Argonatmosphäre unter Rühren (Magnetrührer) in einem 50 ml-2-Halskolben langsam auf 200°C erwärmt (Graphitbad). Dabei entwickelte sich ein leichter, gleichmäßiger Gasstrom und es destillierten einige Tropfen einer klaren Flüssigkeit ab. Nach 30 min war die Gasentwicklung beendet. Das Produkt war eine schwarze Flüssigkeit, die bei ca. 59°C (0,01 Torr) destilliert wurde.

Ausbeute: 6,7 g 74 (46% d. Th.).

74 ist eine farblose, klare Flüssigkeit, die im Tiefkühlschrank fest wird.

Massenspektrum, m/e (%): 152 (40, M^+), 137 (76, M^+-CH_3), 95 (8), 43 (100, CH_3CO^+), 39 (6), 38 (7).

NMR-Spektrum: Abb. 32, Seite 78.

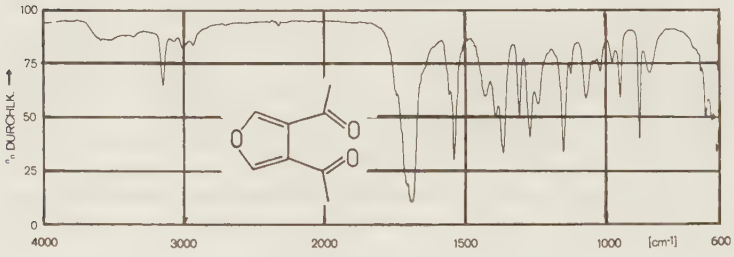


Abb. 48: IR-Spektrum von 74 (Film)

3,4-Di-(1-hydroxyethyl)-furan 75

In eine gut gerührte Suspension von 4,5 g $LiAlH_4$ in 150 ml trockenem Ether (1000 ml-3-Halskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer) wurde innerhalb von 30 min eine Lösung von 14 g 3,4-Diacetylfuran 74 in 100 ml trockenem Ether getropft. Dabei erwärmte sich die Suspension zu leichtem Sieden. Anschließend wurde noch 1 Std. bei Raumtemperatur nachgerührt und dann der Überschuß an Hydrid durch Eintropfen einer gesättigten Na_2SO_4-Lösung hydrolysiert. Die Lösung wurde filtriert und der Rückstand noch 3 mal mit Ether aufgeschlämmt und filtriert.
Die Etherlösung wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde bei ca. 86°C (0,01 Torr) destilliert.

Ausbeute: 12,5 g Diol 75 (87% d. Th.)
75 ist eine farblose, klare, etwas viskose Flüssigkeit.

Massenspektrum, m/e (%): 156 (5, M^+), 141 (12, M^+-CH_3), 138 (8, M^+-H_2O), 124 (8), 123 (100, $M^+-H_2O-CH_3$), 95 (12), 67 (22), 43 (37, CH_3CO^+), 41 (15), 39 (14).
NMR-Spektrum: Abb 7, Seite 29.

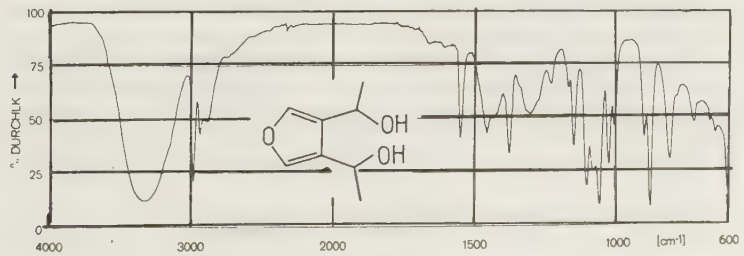


Abb. 49: IR-Spektrum von 75 (Film)

3,4-Di-(1-bromethyl)-furan 76

13,4 g Diol 75 (86 mmol) wurden in 100 ml $CHCl_3$ gelöst, 10 ml Pyridin zugegeben und die Lösung auf -17°C gekühlt (500 ml-Kolben). Eine Lösung aus 46,5 g PBr_3 (172 mmol) in 70 ml $CHCl_3$ wurde unter Rühren (Magnetrührer) innerhalb von 30 min zugetropft und anschließend noch 2 Std. gerührt, wobei die Temperatur langsam auf Raumtemperatur stieg. Danach wurde die Lösung mit 400 ml Eiswasser verrührt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch 3 mal mit $CHCl_3$ extrahiert. Die $CHCl_3$-Phasen wurden mit $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieb eine gelbliche Masse, die nach dem Umkristallisieren aus Pentan als weiße, kristalline Substanz anfiel.

Ausbeute: 19,6 g Dibromid 76 (81% d. Th.).

Schmelzpunkt: 64°C

Massenspektrum, m/e (%): 284, 282, 280 (2, 4, 2, M^+), 203, 201 (97, 100, M^+-Br), 121 (74, M^+-Br-HBr), 107 (19), 93 (31), 91 (36), 79 (19), 77 (60), 65 (17), 39 (36).

NMR-Spektrum: Abb. 8, Seite 30

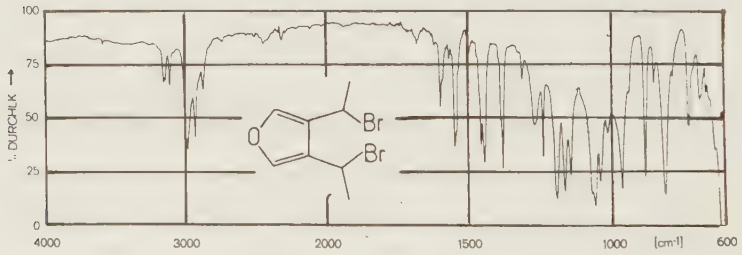


Abb. 50: IR-Spektrum von 79 (Film)

6.8-Dimethyl-3-oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien 77

30 g Na_2S (mit unbestimmter Menge Kristallwasser) wurden fein gepulvert und mit 300 ml DMSO verrührt (ca. 1/4 der Menge bleibt ungelöst). Es wurde auf 0°C gekühlt und unter Rühren (Magnetrührer) eine Lösung von 15 g Dibromid 76 (53 mmol) in 60 ml DMSO innerhalb von 15 min zugetropft. Danach wurde ohne Kühlung noch 10 min gerührt und der Ansatz dann mit 500 ml Eiswasser gemischt. Es wurde 6 mal mit Ether extrahiert, die Etherextrakte 2 mal mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt eine viskose Flüssigkeit zurück, die im Vakuum (0,01 Torr) bei etwa 64°C destilliert werden kann (Kurzwegdestillation).

Ausbeute: 5,1 g Sulfid 77 (63% d. Th.)
77 ist eine farblose, klare Flüssigkeit, die relativ viskos ist.

Massenspektrum, m/e (%): 154 (67, M^+), 139 (100, M^+-CH_3), 125 (16), 122 (34), 121 (23), 111 (28), 107 (32), 105 (35), 93 (23), 91 (40), 79 (40), 77 (48), 65 (22), 59 (19), 53 (15), 51 (17), 45 (17), 41 (22), 39 (40).

Löst man das Dibromid 76 bei Raumtemperatur in Ethanol, so erwärmt sich die Lösung nach einigen min leicht. Bei der quantitativ verlaufenden Reaktion werden beide Bromatome durch Ethoxy-Gruppen ersetzt.

NMR-Spektrum: Abb. 9, Seite 30.

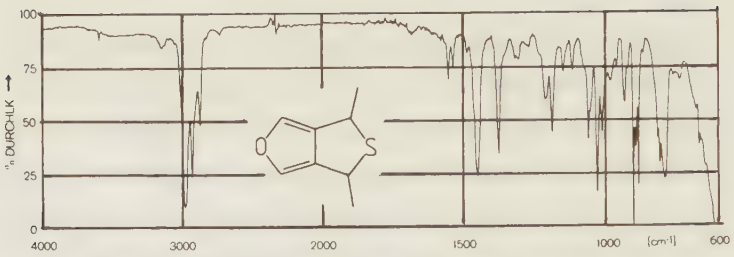


Abb. 51: IR-Spektrum von 77 (Film)

6,8-Dimethyl-3-oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien-7-dioxid 46

5,1 g Sulfid 77 (33 mmol) wurden in 80 ml $CHCl_3$ gelöst, anschließend 430 ml Methylenchlorid zugegeben und auf 0°C gekühlt. Dazu wurden 14,6 g $NaHCO_3$ und unter Rühren (Magnetrührer) portionsweise 21,6 g m-Chlorperbenzoesäure (wasserhaltig) gegeben. Nach 24 Std. wurde die Lösung filtriert, 3 mal mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgezogen.
Zurück blieb eine weiße, kristalline Masse, die aus CCl_4 umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 4,7 g Sulfon 46 (76% d.Th.).
46 ist eine weiße, kristalline Substanz,
Schmelzpunkt: 142°C.
NMR- und IR-Spektrum: Abb. 10 u. 11, Seite 32.

Reaktion von Sulfon 46 mit MSA

In einem NMR-Röhrchen wurden ca. 20 mg 46 (0,11 mmol) und ca. 21 mg (0,22 mmol) in ca. 450 µl $CDCl_3$ gelöst und im Wasserbad 3 Std. auf 75°C erwärmt.
An zwischendurch aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektren konnte das langsame Entstehen des Raktionsproduktes beobachtet werden, während die Signale der Ausgangsverbindung verschwanden.
Spektrum und Beschreibung: Abb. 12, Seite 34.

Thermolyse von 6,8-Dimethyl-3-oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]-octa-1,4-dien-7-dioxid 46

Es wurden jeweils ca. 60 mg Sulfon 46 in 600 µl Aceton-d_6 gelöst und in eine zuvor mit Argon gespülte, gasdichte 1 ml-Spritze gezogen. Die Lösung wurde nach dem Entfernen von Gasblasen durch das Gummiseptum in den Röhrenofen eingespritzt (Beschreibung Seite 21 und Abb. 52). Das System war auf 0,01 Torr evakuiert. Während des Einspritzens der Lösung wurde der Hahn zur Vakuumpumpe für etwa 10 sec geschlossen. Im Auffangkolben, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, kondensierte das Thermolysat innerhalb einiger Sekunden aus.
Nach der Thermolyse wurde das System mit Stickstoff belüftet und das Produkt in ein NMR-Röhrchen überführt.

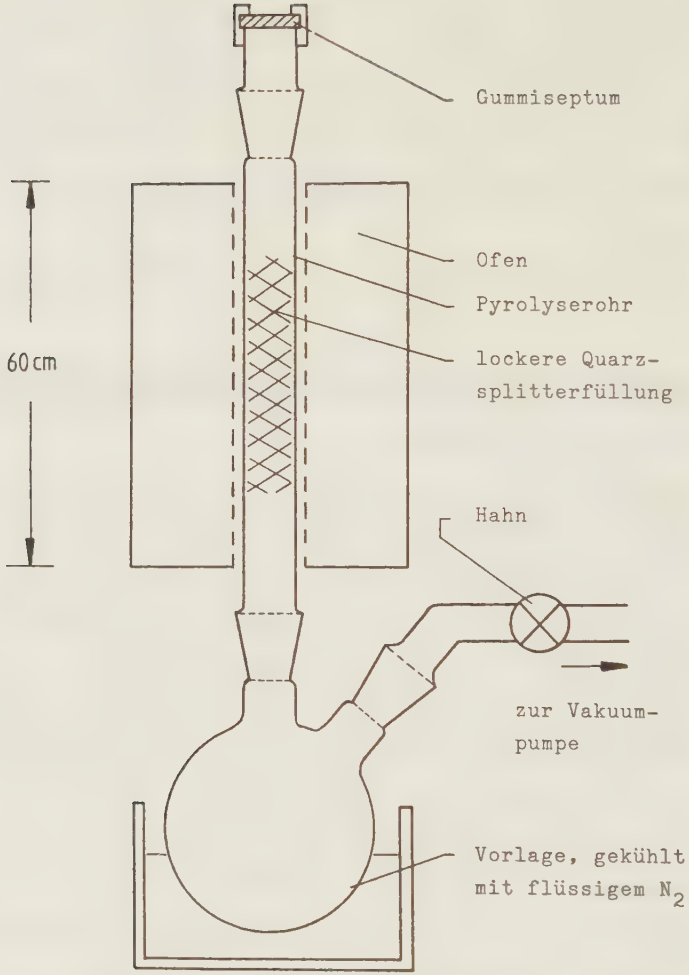


Abb. 52: Pyrolyseapparatur

Die NMR-Spektren des Reaktionsgemisches zeigten im Temperaturbereich von 400 bis 535°C wachsende Mengen an Umlagerungsprodukt 47 (3-Ethyl-4-vinylfuran), Tabelle 1, Seite 36. Der angegebene Umsatz wurde aus den Integralen der Signale von Ausgangsverbindung 46 und Umlagerungsprodukt 47 der NMR-Spektren der einzelnen Lösungen ermittelt.

Die Thermolyse wurde auch mit Benzol-d_6 als Lösungsmittel durchgeführt. Die Ergebnisse sind, von Verschiebungen des Umsatz/Temperaturverhältnisses abgesehen, die gleichen, wie mit Aceton-d_6. Die Thermolyse in Hexan dagegen lieferte nur braunes, unlösliches Material.

Die Reaktion verlief in Aceton-d_6 relativ einheitlich. Im NMR-Spektrum waren neben 46 und 47 kaum Verunreinigungen zu sehen.
Verdünnte Lösungen von 47 sind im Kühlschrank einige Wochen haltbar. Bei Raumtemperatur färben sie sich schon nach einigen Std. schwarz und nach 2 Tagen ist die Substanz vollständig polymerisiert.

Massenspektrum von 3-Ethyl-4-vinylfuran 47, m/e (%):
122 (63, M^+), 121 (24), 120 (22), 107 (23), 95 (36), 91 (100), 81 (14), 79 (70), 77 (64), 69 (17), 67 (17), 65 (39), 63 (19), 55 (27), 53 (31), 51 (41), 50 (21), 43 (45), 41 (44), 39 (70).
Auffallend ist die starke Ähnlichkeit der Massenspektren von Oxanorbornan 49a, Sulfon 46, Ethylvinylfuran 47,

Dimethylfurocyclobuten 15 und dem Furanderivat 104.
NMR-Spektrum von Ethylvinylfuran 47: Abb. 13, S. 37).

Photolyse von 6,8-Dimethyl-3-oxa-7-thiabicyclo[3.3.0]-octa-1,4-dien-7-dioxid 46

100 mg 46 wurden in 100 ml Ether gelöst, eine Spatelspitze CaO[34]) zugegeben und in einer Quarzapparatur mit einer 125 W Hg-Hochdrucklampe (HPK) bestrahlt, während ein leichter Ar-Strom durch die Lösung geführt wurde. Dabei wurde auf 0°C gekühlt. Nach 5 Std. Bestrahlungszeit wurde der größte Teil des Lösungsmittels abgedampft.
Die flüchtigen Anteile wurden bei 0,01 Torr abdestilliert. Im Destillationsrückstand war neben dem Sulfon 46 nur noch eine geringe Menge dunkler, vermutlich polymerer Stoffe vorhanden. Das Destillat zeigte im NMR-Spektrum keine Hinweise auf Furanderivate.

Gleiche Versuche wurden mit Benzol und Methanol als Lösungsmittel durchgeführt. Außerdem wurden Versuche mit Zusatz von 5 mg Benzophenon als Sensibilisator wiederholt. Das Ergebnis war jedoch stets gleich.

Photolyse von 3-Ethyl-4-vinylfuran 47

500 µl einer ca. 5%-igen Lösung von 47 in Benzol-d_6 wurde in einem Quarz-NMR-Rohr bei 0°C mit UV-Licht bestrahlt (125 W HPK-Lampe). Bei Bestrahlungszeiten bis zu 10

Stunden schied sich auf den Gefäßwänden ein brauner, unlöslicher Überzug ab. Die Lösung zeigte im NMR-Spektrum jedoch keine Veränderungen. Der Versuch wurde im Lösungsmittelgemisch Benzol/Hexan (ca. 1:1) wiederholt und weitere Versuche mit Zusatz von Benzophenon durchgeführt. Auch dabei entstanden keine neuen Produkte.

Addition von Propargylalkohol 98 an Dihydropyran[59,84])

268 g (3,2 mol) 3,4-Dihydropyran wurden in einem 500 ml-Kolben mit Thermometer und Magnetrührer vorgelegt und mit 0,5 ml conc. HCl versetzt. Innerhalb von 30 min wurden unter Rühren 168 g (3 mol) Propargylalkohol 98 zugetropft. Dabei erwärmte sich die Lösung. Durch Kühlung wurde die Temperatur zwischen 55 und 65°C gehalten. Anschließend wurde noch 2 Std. ohne Kühlung nachgerührt, die Lösung dann mit ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Wasserstrahlvakuum destilliert. Die Fraktion zwischen 60 und 75°C (12 Torr) wurde aufgefangen.

Ausbeute: 386 g Addukt 99 (92% d. Th.). 99 ist eine farblose, klare Flüssigkeit.

Massenspektrum, m/e (%): 138 (8, M^+-1), 101 (8, M^+-CH_2C_2H), 85 (100, M^+-OCH_2C_2H), 82 (15), 69 (12), 67 (13), 57 (39), 56 (69), 55 (43), 53 (17), 43 (20), 41 (69), 37 (70, $CH_2C_2H^+$), 31 (12).

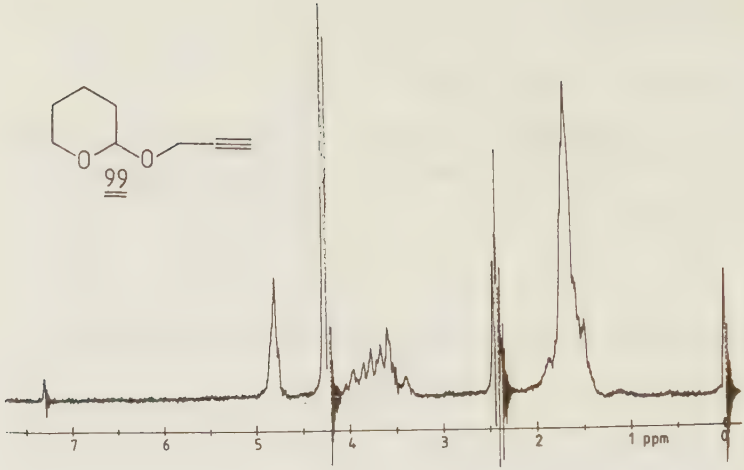


Abb. 53: ^{1}H-NMR-Spektrum von 99 ($CDCl_3$, 60 MHz)

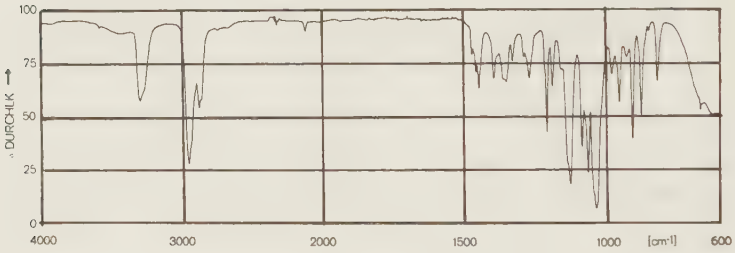


Abb. 54: IR-Spektrum von 99 (Film)

Alkylierung von O-(2-Tetrahydropyranyl)-prop-2-in-1-ol 99

In einem 4 l-3-Halskolben, der mit einem KPG-Rührer mit großem Teflon-Rührflügel und Intensivkühler versehen war, wurden 150 g Natriumamid (3,85 mol) (50%-ige Suspension in Toluol) mit Benzol eingespült. Es wurde mit Benzol auf ca. 1,5 l aufgefüllt und unter Rühren zum Sieden erwärmt. Ohne weitere Heizung wurden nun innerhalb von 1 Std. 442 g Pyranaddukt 99 (3,16 mol) zugetropft. Die Reaktionswärme erzeugte dabei gleichmäßiges, starkes Rückflußsieden und es entwickelte sich Ammoniak. Im Laufe der Zeit vergrößerte sich die Viskosität stark, sodaß nach der Zugabe von 99 nur noch ein dicker Brei vorlag.

Danach wurden langsam 226 g Dimethylsulfat (1,79 mol) zugetropft (1 Std.), während die Lösung heftig siedete. Dabei verringerte sich die Viskosität wieder, während sie gegen Ende der Zugabe von Dimethylsulfat wieder stark anstieg. Es wurde noch 2 Std. gerührt, während die Lösung durch Heizen am Sieden gehalten wurde. Danach wurde durch Eintropfen von 400 ml wäßriger Ammoniaklösung und 300 ml Wasser hydrolysiert (stark exotherm). Dabei wurde die Lösung wieder dünnflüssig.

Nun wurden die Phasen getrennt, die wäßrige Phase noch 3 mal mit Ether extrahiert, die organischen Phasen mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand destilliert. Das Produkt zwischen 80 und 100°C

(24 Torr) wurde aufgefangen.

Ausbeute: 423 g O-(2-Tetrahydropyranyl)-but-2-in-1-ol 100 (87% d.Th.). 100 ist eine farblose, klare Flüssigkeit.

Massenspektrum, m/e (%): 153 (2, M^+-1), 111 (12), 101 (45, $M^+-CH_2C_2CH_3$), 85 (80, $M^+-OCH_2C_2CH_3$), 84 (14), 83 (14), 71 (13), 69 (15), 67 (20), 57 (24), 56 (26), 55 (54), 53 (100, $CH_2C_2CH_3^+$), 43 (44), 41 (50), 39 (27), 31 (14).

NMR-Spektrum: Abb. 14, Seite 44

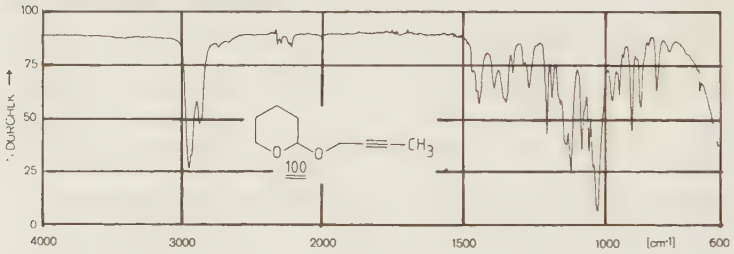


Abb. 55: IR-Spektrum von 100 (Film)

But-2-in-1-ol 101

350 g O-(2-Tetrahydropyranyl)-but-2-in-1-ol 100 (2,27 ml) wurden zusammen mit 1,1 l Wasser und 12 g p-Toluolsulfonsäure in einen 2 l-Kolben mit Destillieraufsatz gefüllt. Unter Rühren (Magnetrührer) wurde in einem Ölbad zum Sieden erwärmt. Nach einigen Minuten war das Gemisch homogen. Im Verlaufe von 3 Std. wurde ca. 1 l abdestilliert. Dabei wurde von Zeit zu Zeit fehlendes Wasser im Destil-

lierkolben ergänzt, sodaß der Kolben zum Schluß noch etwa 500 ml Flüssigkeit enthielt.
Das Destillat war farblos, klar und zweiphasig. Die org. Phasen wurden abgetrennt, die wäßrige Phase mit NaCl gesättigt und 6 mal mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte und die organischen Phasen wurden zusammengegeben, mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Zwischen 135 und 148°C wurde reines Propinol 101 aufgefangen (Normaldruck).

Ausbeute: 81.8 g 101 (51,4% d.Th.).
101 ist eine farblose, klare Flüssigkeit, Kp = 140°C.

Der Rückstand der Destillation von 101 und der Rückstand der Wasserdampfdestillation (schwarze, etwas viskose Flüssigkeit) wurden vereinigt, mit $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert, mit NaCl gesättigt und mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und nach dem Abziehen des Lösungsmittels unter Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute: 135,5 g der Ausgangsverbindung 100 (38,7% der eingesetzten Menge). Wird die rückgewonnene Ausgangsverbindung noch 2 mal dem Hydrolyseverfahren unterworfen, so summieren sich die Ausbeuten an 101 auf etwa 79%.

Massenspektrum, m/e (%): 70 (11, M^+), 69 (100, M^+-H), 55 (15), 53 (21), 51 (19), 50 (16), 42 (42), 21 (33), 39 (51), 31 (11).

NMR-Spektrum: Abb. 15, Seite 45.

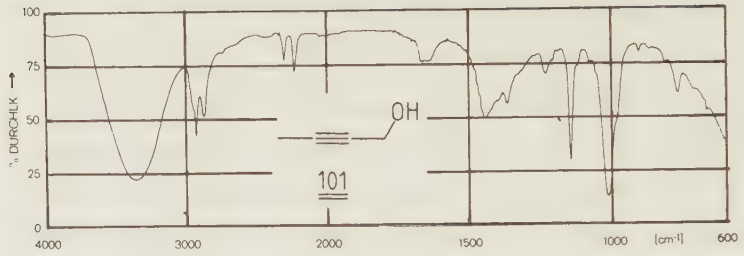


Abb. 56: IR-Spektrum von 101 (Film)

Oxidation von But-2-in-1-ol 101 mit Pyridiniumchlorochromat[60])

In einem 500 ml-Kolben mit KPG-Rührer wurden 32,3 g Pyridiniumchlorochromat (0,15 mol) in 200 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren 7,0 g 101 (0,10 mol) in 20 ml CH_2Cl_2 in einer Portion zugegeben. Nach 30-minütigem Rühren erwärmte sich die Lösung leicht und das Rühren wurde durch einen teerartigen Niederschlag erschwert. Nach 2 Std. Rühren wurden 200 ml Ether zugegeben, die Etherlösung abdekantiert und der schwarze Rückstand 4 mal mit Ether gewaschen. Die Etherlösungen wurden über einen Faltenfilter filtriert (neigt zum Verstopfen) und anschließend über eine ca. 10 cm hohe, mit Florisil gefüllte Säule filtriert. Aus der nun grünlich-klaren Etherlösung wurde bei Normaldruck das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand enthielt (nach NMR-Spektrum) Aldehyd 97 und die Ausgangsverbindung 101 im Verhältnis von ca. 2:1.

Ausbeute: ca. 2 g But-2-in-1-al 97 (ca. 30%). Destillation verringert die Ausbeute noch weiter.

Oxidation von But-2-in-1-ol 101 mit CrO_3

50 g Alkohol 101 (0,71 mol) und 225 ml Ether wurden in einem 250 ml-Kolben mit KPG-Rührer vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Innerhalb von 1 Std. wurden unter gutem Rühren 71 g CrO_3 (0,71 mol), gelöst in 325 ml Wasser und 63 ml conc. H_2SO_4, zugetropft. Danach wurde noch 1 Std. bei 0°C nachgerührt.
Danach wurden die Phasen getrennt, die Wasserphase mit NaCl gesättigt und 5 mal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung neutralgewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet.

In dieser Form wurde der Aldehyd für die folgende Reaktion verwendet.

Rohausbeute: 33 g Aldehyd 97 (68% d.Th.), erhalten nach Abdestillieren des Ethers.
Das Produkt kann bei 110°C (Normaldruck) destilliert werden, wobei starke Verluste auftreten:
Ausbeute: 20 g (41% d. Th.), farblose, klare Flüssigkeit.

^{1}H-NMR-Spektrum, (CCl_4,60 MHz, ppm): 2,1 (s, 3H), 8,1 (s, 1H).
IR-Spektrum, (Film, ν_{max}, cm^{-1}): 3300, 2980, 2850, 2200, 2300, 1680, 1400, 1150, 1050, 810.

Octa-2,6-diin-4,5-diol 95

33 g Tetroladehyd 97 (Rohprodukt)(0,29 mol), gelöst in 500 ml Ether, wurden in einem 1000 ml-Kolben mit gutem Magnetrührer mit 30 g Eisessig und 3 g Wasser versetzt. Unter Rühren wurden innerhalb von ca. 4 Std. in kleinen Portionen 50 g Zink-Pulver (0,76 mol) zugesetzt. Anfangs mußte leicht gekühlt werden, um die Temperatur zwischen 20 und 30°C zu halten. Es wurde noch 14 Std. nachgerührt. Dann wurde die Lösung dekantiert, der Zinkschlamm noch 6 mal mit Ether aufgerührt und wieder dekantiert und anschließend filtriert.
Die Etherlösung wurde 2 mal mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedampft. Lösungsmittelreste wurden bei 0,01 Torr und 40°C abgezogen. Der feste Rückstand wurde aus 750 ml CCl_4 umkristallisiert.

Ausbeute: 13,4 g Diol 95 (40,0% d.Th.), feine, watteartige, weiße Kristalle. Schmelzpunkt 111°C.

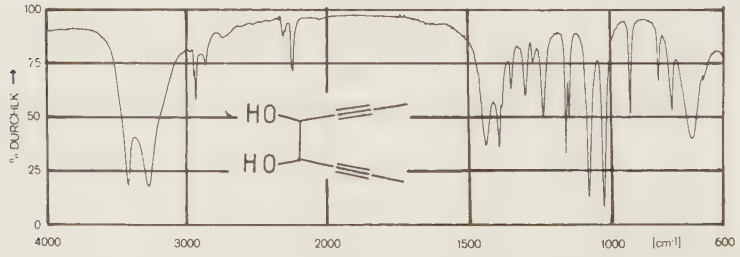


Abb. 57: IR-Spektrum von 95 (KBr)

^{1}H-NMR-Spektrum von 95: Abb. 16, Seite 46.
Massenspektrum, m/e (%): 137 (3, M^+-1), 123 (5), 109 (6), 95 (8), 70 (66), 69 (100, M^+/2), 67 (12), 52 (11), 51 (12), 42 (49), 39 (48).

Aktivierung von Zink[85])

0,3 g Kupfer(II)acetat wurden in 25 ml Eisessig gelöst und unter Rühren mit 9 g Zinkstaub versetzt. Dabei erwärmte sich die Suspension leicht. Anschließend wurde 1 mal mit 25 ml Eisessig und 3 mal mit je 50 ml trockenem, entgasten Ether aufgeschlämmt und dekantiert. Das trockene, aktivierte Zink darf nicht mit Luft in Berührung kommen. Das etherfeuchte Zinkpulver wurde für die oben beschriebene reduktive Kopplung eingesetzt. Die Ausbeuten unterscheiden sich nicht von denen der Reaktionen ohne Aktivierung des Zinks.

Wurde die Reaktion ohne Zusatz von Wasser durchgeführt, so erwärmte sich die Lösung nicht nach der Zink-Zugabe (mit oder ohne Aktivierung), und die Ausbeute war nur etwa halb so groß wie bei der Reaktion mit Wasserzusatz.

Tosylierung von Octa-2,6-diin-4,5-diol 95

8,4 g Diol 95 (61 mmol) und 11,6 g Tosylchlorid (61 mmol) wurden zusammen in 170 ml Pyridin gelöst und 3 Tage bei -20°C stehengelassen. Danach wurde mit 100 ml Wasser verdünnt und unter Rühren und Eiskühlung conc. HCl zugegeben, bis die Lösung sauer war. Dann wurde 6 mal mit CH_2Cl_2 extrahiert, die CH_2Cl_2-Lösung 1 mal mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde aus 250 ml Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5,5 g Octa-2,6-diin-4,5-di-p-toluolsulfonat (20,3%, bez. auf eingesetztes Diol 95), weiße, kristalline Substanz.

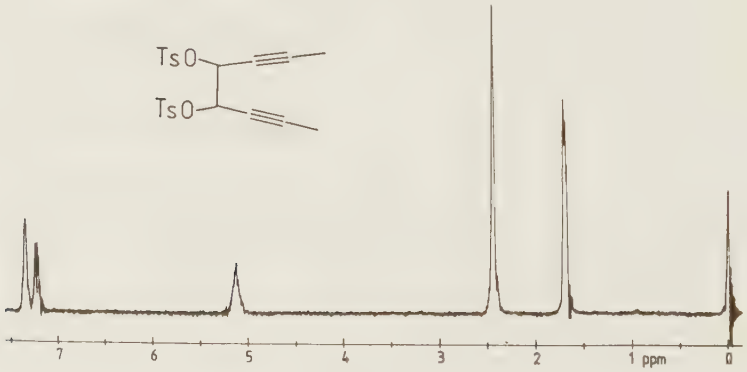


Abb. 58: ^{1}H-NMR-Spektrum von Octa-2,6-diin-4,5-di-p-toluolsulfonat ($CDCl_3$, 60 MHz)

Aus der Mutterlauge der Kristallisation des Ditosylats wurde das Monotosylat 96 durch Abdestillieren des Lösungsmittels als farblose, viskose Flüssigkeit gewonnen.

Ausbeute: 9,7 g 4-Hydroxyocta-2,6-diin-5-p-toluolsulfonat 96 (54,6% d. Th.).

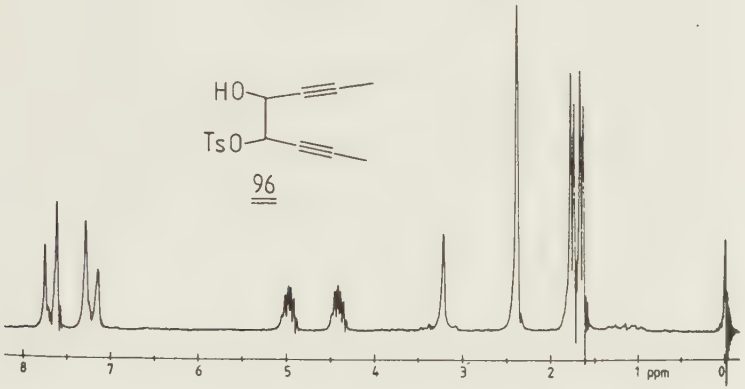


Abb. 59: ^{1}H-NMR-Spektrum von 96 ($CDCl_3$, 60 MHz)

Octa-2,6-diin-4,5-epoxid 93

A: 9,7 g Monotosylat 96 (33 mmol) wurden in einem 500 ml-Kolben in 200ml Ether gelöst und unter Rühren portionsweise mit einer Lösung von 6,2 g DBN in 50 ml Ether versetzt. Es wurde noch 30 min gerührt. Dabei setzte sich ein rotbrauner, schmieriger Stoff an den Wänden des Kolbens ab.

Die Lösung wurde nun 2 mal mit verd. HCl gewaschen und

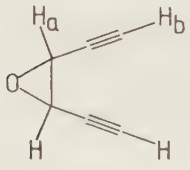
1 mal mit $NaHCO_3$-Lösung, anschließend mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde unter Vakuum (0,01 Torr) destilliert.

Ausbeute: 3,1 g Epoxid 93 (78% d.Th.).
Siedepunkt: ca. 45°C (0,01 Torr),
Schmelzpunkt: 39°C (trans-Epoxid 93).

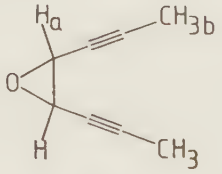
Setzt man für die Darstellung von 93 die erste Kristallfraktion des Diols 95 ein, so erhält man ein isomerenreines Epoxid, dem nach Vergleich mit dem Epoxid 86[43]) die trans-Struktur zukommen sollte (Tabelle 5).
Auch die Mengenverhältnisse von cis- und trans-Isomeren bei 86 und 93 sind nahezu gleich (ca. 1:16).

Tabelle 5: Vergleich der chem. Verschiebung von 86 u. 93 ($CDCl_3$, 60 MHz, ppm)

	a		b	
	cis	trans	cis	trans
86	3,58	3,51	2,47	2,35
93	3,47	3,34	1,95	1,83



86



93

NMR- und IR-Spektrum von trans-93: Abb. 17 u. 18, S. 48
Massenspektrum, bei cis- und trans-93 gleich, m/e (%):
120 (2, M^+), 104 (3), 92 (8), 91 (100), 69 (22),
67 (26), 65 (21), 52 (54),51 (44), 50 (28), 43 (9),
41 (8), 39 (25), 32 (7).

B: 30 g pulverisiertes NaOH wurde in einem 1000 ml-Kolben in 150 ml Ethylenglycoldimethylether (Monoglyme) suspendiert. Unter Rühren (Magnetrührer) wurde im Verlaufe von 45 min eine Lösung aus 19 g Tosylchlorid (100 mmol) und 12,9 g Diol 95 (94 mmol) in 150 ml Monoglyme zugetropft. Durch leichtes Kühlen wurde die Temperatur auf etwa 40°C gehalten. Danach wurde noch 2 Std. nachgerührt, während die Lösung sich abkühlte. Anschließendes Filtrieren der Suspension ist nicht zu empfehlen.
Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer von den leichtflüchtigen Bestandteilen befreit, mit 150 ml Wasser aufgenommen und 6 mal mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wurde mit Wasser neutralgewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde destilliert und wie oben weiterverarbeitet.

Ausbeute: 8,66 g Epoxid 93 (77% d.Th.).

Thermolyse von Octa-1,6-diin-4,5-epoxid 93

Die Thermolyse des Epoxids 93 wurde in dem auf Seite 21 beschriebenen Röhrenofen (Abb. 52, Seite 118) durchgeführt. Generell kann gesagt werden, daß bei dieser Thermolyse der Einfluß der äußeren Bedingungen, wie z. B. Temperatur, Art der Rohrfüllung und Thermolysegeschwindigkeit viel größer ist, als bei den vorher beschriebenen Thermolysen.
Von den zahlreichen Thermolyseversuchen sollen drei typische Varianten beschrieben werden:

A: Wie auf Seite 117 bei der Thermolyse des Sulfons 46 beschrieben, wurden Lösungen von 93 in Aceton-d_6 (60 bis 120 mg in 600 µl Lösungsmittel) hergestellt, die unter Luftausschluß mit einer gasdichten Spritze durch das Septum in das evakuierte System (0,01 Torr) eingespritzt und sofort im gekühlten (-196°C) Auffangkolben auskondensiert wurden. Während des Einspritzens blieb der Hahn zur Vakuumpumpe für ca. 15 sec geschlossen.

Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt.
Beim Überführen des Thermolysats in das NMR-Röhrchen wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet (Ar-Atmosphäre).

Bis etwa 530°C Ofentemperatur wurde das Epoxid unverändert aufgefangen. Im Temperatubereich von 550 bis 650°C wurde das Epoxid zunehmend umgewandelt.

Das NMR-Spektrum zeigte stets eine Vielzahl von Signalen. Im Temperaturbereich von ca. 600 bis 650°C zeigten die Spektren jedoch das Überwiegen einer Verbindung an, die in dem für das Produkt 94 erwarteten Bereich der chem. Verschiebung die erwarteten Signale zeigte.

Aufgrund der geringen Ausbeute war die Isolierung eines Produktes nicht möglich.

Die Thermolyse wurde ebenfalls mit Benzol-d_6, Cyclohexan und CCl_4 als Lösungsmittel durchgeführt. Prinzipiell sind auch diese Lösungsmittel geeignet, liefern jedoch noch geringere Ausbeuten.

B: Das Thermolysesystem wurde auf folgende Weise abgeändert: Das Septum des Ofens wurde durch einen 25 ml-2-Halskolben ersetzt, dem über ein Nadelventil ein fein regulierbarer Stickstoffstrom zugeführt wurde. In dem Kolben befand sich das Epoxid, das bei leichtem Erwärmen mit dem Gasstrom durch den Ofen getragen wurde. Der Gasstrom wurde so geregelt, daß der Druck (gemessen an der Vakuumpumpe) etwa 0,1 bis 0,5 Torr betrug.

Im Bereich um etwa 650°C Ofentemperatur konnte das Entstehen des gewünschten Produktes nachgewiesen werden. Die Ausbeuten waren jedoch wesentlich schlechter als beim Arbeiten mit Lösungsmitteln.

C: Der Einlaß des Ofens wurde über ein kurzes Winkelstück mit einem 5 ml-Kolben verbunden, in dem sich 400 mg Epoxid befanden. Bei einem Druck von 0,01 Torr wurde dieses durch leichtes Erwärmen (Warmluft) in das Thermolyserohr destilliert. Dabei blieb der zur Pumpe führende Hahn am gekühlten Auffangkolben geöffnet. Langsame und gleichmäßige Zufuhr des Epoxids waren erforderlich (ca. 30 min für 400 mg 93). Die besten Ergebnisse wurden bei 500°C Ofentemperatur erzielt.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, mußte nach Umsatz von 400 mg 93 jeweils das Thermolyserohr durch Abbrennen mit Sauerstoff von schwarzen Ablagerungen befreit werden.

400 mg 93 lieferten 80 bis 100 µl einer schwarzen, viskosen Flüssigkeit, welche über eine kurze Brücke destilliert (0,01 Torr) und anschließend gaschromatografisch gereinigt wurde.
GC-Bedingungen: Carbowax 20 m, 20%, 2 m, 138°C, t_R = 9 min.

Ausbeute: 10 bis 20 µl 6,7-Dimethyl-3-oxa-bicyclo-[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 94, farblose, klare Flüssigkeit.

NMR- und IR-Spektrum: Abb. 19 und 20, Seite 51.

Versuche zur Hydrierung von 6,7-Dimethyl-3-oxa-bicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 94

Die Versuche wurden wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge an Ausgangsmaterial im NMR-Röhrchen durchgeführt. Dabei lieferte die NMR-spektroskopische Beobachtung des aromatischen Bereichs der chemischen Verschiebung die Möglichkeit, die erfolgreiche Hydrierung anhand der hier erwarteten Signale des Furansystems im Produkt Dimethylfurocyclobuten zu kontrollieren. Die Auflösung der Spektren wurde durch die Anwesenheit des Katalysaturs nicht beeinträchtigt.

Verwendete Katalysatoren:
Pd/Kohle, Pd/$BaSO_4$, Pt/Kohle, Rh/Kohle, Lindlar-Katalysator.

Lösungsmittel:
Benzol-d_6, Methanol-d_4, Aceton-d_6, Cyclohexan, Penten.

5 bis 10 µl 94 wurden in 500 µl Lösungsmittel gelöst, mit einer geringen Menge Katalysator (teilweise vorhydriert) versetzt und ein leichter Wasserstoffstrom durch die Lösung geblasen, sodaß Katalysator und Lösung ständig umgewälzt wurden. Dabei wurde auf 0°C gekühlt, um die Verdampfung des Lösungsmittels gering zu halten.
Alternativ dazu wurde der Gasraum über der Lösung mit Wasserstoff gefüllt, das Röhrchen verschlossen, kräftig geschüttelt und diese Arbeisweise mehrfach wiederholt.
Von Zeit zu Zeit wurden NMR-Spektren aufgenommen.

Ergebnisse:
Pt/Kohle, Rh/Kohle und Lindlar-Katalysator zeigten praktisch keine Reaktion.
Pd/Kohle und $Pd/BaSO_4$ bauten die Ausgangsverbindung ab, erzeugten jedoch offenbar nur sehr geringe Mengen des gewünschten Produktes. Es muß angenommen werden, daß diese Katalysatoren das Furansystem angreifen.

Reaktion mit Diimin:
5 µl 94 wurden in 500 µl Aceton-d_6 gelöst, mit ca. 10 mg Azodicarbonsäure-dikaliumsalz versetzt und unter Schütteln tropfenweise Eisessig zugesetzt. Die NMR-Kontrolle zeigte unverändertes Ausgangsmaterial an.

6-Methyl-7-methylen-3-oxabicylo[3.2.0]hepta-1,4-dien 102

10 µl 94 wurden in 500 µl DMSO-d_6 gelöst und mit etwa der gleichen Menge an Kalium-t-butylat versetzt und geschüttelt. Das NMR-Spektrum zeigte schon nach wenigen min die vollständige Umlagerung zu 102.
Bei geringeren Mengen an K-t-Bu. verläuft die Umlagerung langsamer.

Präparative Arbeitsweise:
Im Auffangkolben der Thermolyseapparatur wurden jeweils 600 µl ca. 10%-ige K-t-Bu.-Lösung in DMSO vorgelegt. Nach dem Auftauen (siehe Seite 136) wurde das Thermolysat mit dieser Lösung vermischt. Die Lösungen wurden gesam-

melt, bis ca. 10 ml vorhanden waren.
Anschließend wurde die DMSO-Lösung mit 2-Methylbutan extrahiert. Dabei darf nicht geschüttelt werden, da sich sonst eine rel. stabile Emulsion ausbildet.
Die erhaltene i-Pentanlösung war farblos und klar und enthielt fast reines 102. Die Lösung wurde durch vorsichtiges Erwärmen (Warmluft) eingedampft.

Ausbeute: ca. 0,5 ml konzentrierte Lösung von 102 (ca. 6% d. Th., bezogen auf eingesetztes Epoxid 93).
Reines, lösungsmittelfreies 102 polymerisiert sofort.
Bei der präparativen gaschromatografischen Reinigung wandelte sich das aufgefangene Material sofort in eine gelbe, unlösliche Masse um.

NMR-Spektrum: Abb. 21, Seite 54.

Massenspektrum, m/e (%): 120 (30, M^+), 119 (15), 91 (100), 65 (37), 63 (15), 53 (8), 51 (21), 50 (12), 39 (28).

6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien 15

Vorversuche wurden im NMR-Röhrchen mit Pd/Kohle, $Pd/BaSO_4$, Pt/Kohle und Rh/Kohle durchgeführt (Arbeitsweise wie bei den Versuchen zur Hydrierung von 94 angegeben).
Dabei lieferte nur Pd/Kohle befriedigende Ergebnisse.
Eine Kombination von Pd/Kohle mit $Pd/BaSO_4$ beschleunigte die Reaktion und verbesserte die Ausbeute. Das beste Lösungsmittel war Methanol.

Präparative Arbeitsweise:

0,5 ml einer ca. 80%-igen Lösung von 102 in 2-Methylbutan wurden mit 2,5 ml Methanol in einen 25 ml-2-Halsspitzkolben überführt und mit ca. 10 mg Katalysator (Pd/Kohle und $Pd/BaSO_4$ 1:1) versetzt. Mit einem Magnetrührer wurde gerührt, während ein schwacher Wasserstoffstrom durch den Kolben geleitet wurde. Der Fortschritt der Reaktion wurde verfolgt, indem alle 5 min eine Probe der Lösung NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Die Reaktionsdauer war ca. 30 min.

Die Lösung wurde stehengelassen, bis sich der Katalysator abgesetzt hatte, die überstehende klare Lösung mit einer Spritze abgesaugt und gaschromatografisch aufgearbeitet.

Das Produkt bestand in allen Versuchen aus 3 Verbindungen, die bei optimaler Ausbeute an 15 im Verhältnis 5:4:1 standen.

GC-Trennbedingungen: Carbowax 20 m, 20%, 2 m, 85°C, eingespritzt wurden jeweils 100 µl Lösung.

t_R und Ausbeute:

104: t_R = 12 min, ca. 15 µl, ca. 3,8% d. Th.

103: t_R = 21 min, ca. 5 µl, ca. 1,2% d. Th.

15: t_R = 27 min, ca. 15 µl, ca. 3,8% d. Th.

Zur weiteren Reinigung wurde 15 über eine weitere Säule getrennt: DC 710, 20%, 2 m, 112°C, t_R = 10 min.

15 ist eine farblose, klare Flüssigkeit, die in Substanz bei -20°C nur 2 Tage haltbar ist, während sie in ver-

dünnter Lösung bei dieser Temperatur wochenlang haltbar ist.

NMR- und IR-Spektrum von 15: Abb. 22 u. 23, Seite 56,

NMR-Spektrum von 103 u. 104: Abb. 24 u. 25, Seite 57 u. 58.

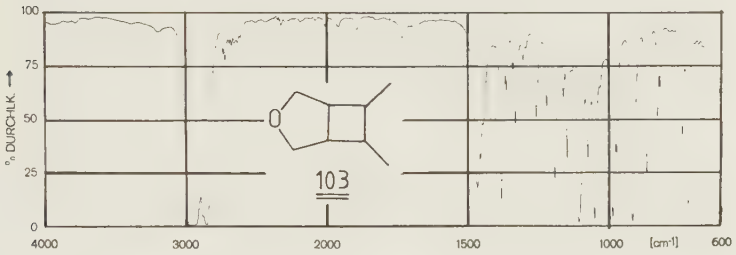


Abb. 60: IR-Spektrum von 103 (Film)

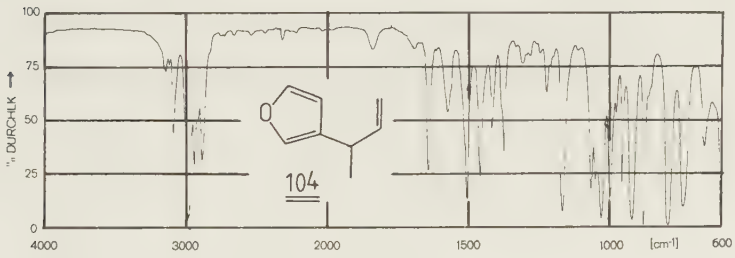


Abb. 61: IR-Spektrum von 104 (Film)

Massenspektrum von 15, m/e (%): 122 (46, M^+), 107 (47), 95 (9), 93 (13), 91 (29), 79 (79), 77 (100), 65 (19), 63 (10), 53 (24), 51 (26), 43 (10), 41 (18), 39 (46), 32 (13).

Massenspektrum von 103, m/e (%): 126 (6, M^+), 125 (7), 111 (15), 82 (36), 81 (26), 79 (19), 72 (22), 71 (27), 69 (68), 67 (16), 57 (19), 56 (80), 55 (100), 54 (19), 53 (23), 43 (37), 42 (35), 41 (95), 39 (59).

Massenspektrum von 104, m/e (%): 122 (79, M^+), 107 (44), 95 (14), 93 (35), 91 (27), 79 (100), 77 (87), 67 (19), 65 (17), 53 (19), 51 (23), 21 (25), 39 (52).

Reaktion von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien 15 mit MSA (15a)

5 µl 15 wurden in einem NMR-Röhrchen in 500 µl $CDCl_3$ gelöst, ca. 10 mg MSA dazugegeben und durch Schütteln gelöst. NMR-spektrskopisch konnte beobachtet werden, daß nach etwa 30 min bei Raumtemperatur 15 vollständig abreagiert war.
NMR-Spektrum der Reaktonslösung sowie Beschreibung und Interpretation siehe Seite 60, Abb. 26.

Gasphasenkinetik von cis-6,7-Dimethyl-3-oxabicylo-[3.2.0]hepta-1,4-dien 15a

Die kinetischen Messungen wurden in der auf Seite 61 beschriebenen Apparatur[64]) durchgeführt, welche die Probenahme für den Gaschromatografen direkt aus der Gasphase ermöglichte.
Die Lösungen von 15a wurden bei den verschiedenen Temperaturen in das evakuierte, thermostatisierte System eingespritzt und in bestimmten Zeitabständen die Konzentration von Ausgangsverbindung 15a und Endprodukt 3-Ethyl-4-vinylfuran 47 relativ zum Standard gemessen.
Die Identifizierung von 47 erfolgte durch Vergleich der Retentionszeit einer durch Thermolyse des Sulfons 46 gewonnenen Probe.

Einsatz:	0,2 ml Lösung
Lösungsmittel:	Pentan
Konzentration:	0,02 ml 15a pro ml Lösung
Standard:	Toluol, 0,025 ml pro ml Lösung
Temperaturbereich:	157 bis 217°C
Analysensystem:	OV 25, 5%, 4 m, 110°C, Perkin-Elmer F 20, Calculating Integrator M-2
Retentionszeiten:	15a: t_R = 4,8 min
	47: t_R = 4,0 min
	Standard: t_R = 2,1 min

Die Integratorwerte von 15a und 47 wurden mit den Werten des Standards normiert. Der im Integratorausdruck von 15a enthaltene Anteil einer Verunreinigung wurde durch Messung nach vollständiger Abreaktion von 15a ermittelt, und von allen Werten für 15a subtrahiert. Die rechnerische Ermittlung des Anteils der Verunreinigung (Extrapolation auf $t = \infty$) stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit diesem Wert überein.

Aus den normierten und korrigierten Integrationsausdrücken für 15a wurden die Geschwindigkeitskonstanten bei der jeweiligen Temperatur nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt[65].

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6 bis 12 wiedergegeben.

Tabelle 6: Zeitl. Verlauf der Thermolyse von 15a bei 157,20°C

t [s]	15a [%]	47 [%]
100	99,962	0,038
600	99,515	0,485
3 400	97,707	2,293
11 700	90,227	9,773
22 200	82,729	17,271
33 000	75,713	24,287
83 900	50,115	49,885
99 000	44,748	55,252
111 300	40,298	59,702
128 200	35,239	64,761
210 400	18,045	81,955

$k = 8{,}1266 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$

Tabelle 7: Zeitl. Verlauf der Thermolyse von 15a bei 167,71°C

t [s]	15a [%]	47 [%]
100	99,800	0,200
600	98,545	0,455
5 800	85,944	14,056
10 000	79,392	20,608
12 700	73,298	26,702
19 000	62,581	37,419
25 800	53,424	46,576
33 700	44,227	55,773
40 700	37,580	62,420
85 500	14,162	85,838

$k = 2{,}2970 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Tabelle 8: Zeitl. Verlauf der Thermolyse von 15a bei 177,02°C

t [s]	15a [%]	47 [%]
100	99.687	0,313
600	96,426	3,574
1 800	88,812	11,188
3 800	78,558	21,442
6 100	68,488	31,512
8 600	58,766	41,234
11 100	50,561	49,439
14 000	42,387	57,613
18 800	33,268	66,732
22 000	26,143	73,857
25 500	22,595	77,405

$k = 5{,}9016 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Tabelle 9: Zeitl. Verlauf der Thermolyse von 15a bei 187,16°C

t [s]	15a [%]	47 [%]
100	98,156	1,844
600	90,688	9,312
1 300	81,631	18,369
2 000	72,593	27,407
2 900	62,852	37,148
4 000	52,722	47,278
5 200	43,658	56,342
6 500	35,506	64,494
8 600	25,357	74,643
10 500	18,615	81,358

$k = 1,5976 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

Tabelle 10: Zeitl. Verlauf der Thermolyse von 15a bei 196,70°C

t [s]	15a [%]	47 [%]
100	98,535	1,465
1 100	67,073	32,927
1 600	55,383	44,617
2 100	45,502	54,498
2 700	36,109	63,891
3 200	29,808	70,192
3 700	24,627	75,373
4 200	21,668	78,332
4 900	16,874	83,126

$k = 3,6998 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

Tabelle 11: Zeitl. Verlauf der Thermolyse von 15a bei 206,76°C

t [s]	15a [%]	47 [%]
100	90,836	9,164
500	63,041	36,959
900	43,719	56,287
1 300	30,054	69,946
1 700	20,856	79,144
2 100	14,294	85,706

$k = 0{,}2424 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

Tabelle 12: Zeitl. Verlauf der Thermolyse von 15a bei 216,80°C

t [s]	15a [%]	47 [%]
50	89,628	10,372
450	37,799	62,201
800	17,710	82,290
1 150	8,282	91,718

$k = 2{,}1651 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

Aus den k-Werten bei den einzelnen Temperaturen ergeben sich folgende Werte:

$E_a = 39{,}39 \pm 0{,}19$ kcal/mol ($164{,}8 \pm 0{,}79$ kJ/mol)

$A = (7{,}980 \pm 1{,}865) \cdot 10^{14}\ s^{-1}$

Photolyse von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]-hepta-1,4,6-trien 94

5 µl 94 wurden in einem Quarz-NMR-Röhrchen in 500 µl Aceton-d_6 gelöst. Das Röhrchen wurde an der Innenwand eines mit Eis-Wasser gefüllten Quarz-Gefäßes befestigt und von außen aus ca. 2 cm Abstand mit einer Hg-Hochdrucklampe (Philips HPK 125) bestrahlt. Von Zeit zu Zeit wurden NMR-Spektren aufgenommen.
Nach 5 min war die Lösung deutlich gelb gefärbt, und im NMR-Spektrum zeigten sich die Signale des Tetramethyldifurocyclooctatetraens 106. Bei weiterer Bestrahlung vertiefte sich die Farbe der Lösung und die Bildung des Dimeren schritt deutlich langsamer voran.

Tabelle 13: Zeitl. Verlauf der Dimerisierung von 94, bezogen auf Anfangskonzentration von 94

t [min]	Dim. 106 [%]
5	20
20	40
40	50
70	60

Neben 106 wurden keine weiteren Produkte beobachtet.
Die gelbe Farbe stammte offenbar von einem in geringer Menge entstehenden Nebenprodukt.
Die Dimerisierung erfolgt ebenfalls in Toluol und Benzol.
In Methanol bleibt die Ausgangsverbindung unverändert.

Erst ein Zusatz von Benzophenon führt zur Entstehung von 106. (Nach 20 Std. Bestrahlungszeit ca. 20 bis 30% Dimerisierung).
Die Dimerisierung wurde auch bei Bestrahlung ohne Lösungsmittel beobachtet. Bei Belichtung von 94 in Pyrex-Gefäßen werden die gleichen Ergebnisse erzielt.

Die bestrahlten Proben wurden gesammelt und dünnschichtchromatografisch gereinigt. Dabei fiel 106 als weiße, kristalline Substanz an.

^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren von 106: Abb. 30 u. 31, S. 73 u. 74

Massenspektrum von 106, m/e (%): 240 (100, M^+), 225 (28, M^+-CH_3), 211 (8), 210 (9), 197 (34), 186 (70), 182 (10), 169 (16), 165 (11), 154 (12), 153 (16), 152 (16), 141 (9), 128 (10), 115 (11).

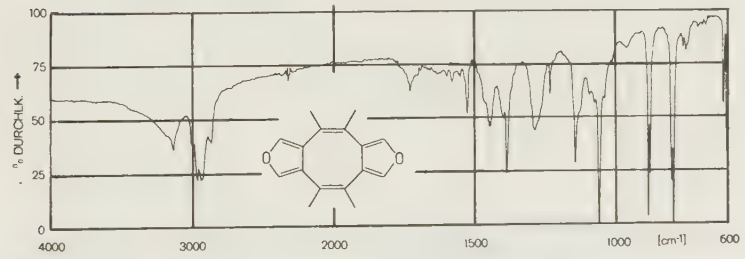


Abb. 62: IR-Spektrum von 106 (KBr)

Photolyse von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-tien 94 bei tiefer Temperatur

Ein abgeschmolzenes NMR-Röhrchen mit 10 µl 94 und 600 µl Toluol-d_8 wurde in einem Quarzgefäß mit Methanol/Trockeneis auf -78°C gekühlt. Aus 2 cm Abstand wurde eine Std. lang mit einer 125 W Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Anschließend wurde die Probe bei tiefer Temperatur in ein NMR-Gerät (NV 14) überführt und vermessen.

Dabei konnten neben den Signalen der Ausgangsverbindung 94 die Signale der Zwischenstufen 108 beobachtet werden (Verhältnis 94:108 etwa 40:60).

Beschreibung und chem. Verschiebung der Zwischenprodukte: Seite 76, Tabelle 4.

Bei einer Temperatur von -5°C und +19°C wurde das Verschwinden der Signale der Zwischenstufen beobachtet. Die Integrale der Methylsignale der Zwischenstufen wurden mit den Methylsignalen der Ausgangsverbindung 94 als Standard normiert und daraus die Halbwertszeiten errechnet. Die Fehlergrenze ist rel. weit.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 und 15 aufgeführt.

Tabelle 14: Abnahme von 108b (anti) bei +19°C

t [min]	108b [%]
0	100
8	58
13	47

$t_{1/2}$ = 12 min

Tabelle 15: Abnahme von 108a (syn) bei -5°C

t [min]	108a [%]
0	100
5	66
10	46
15	33

$t_{1/2}$ = 9,4 min

Versuche zur Photoaddition von 6,7-Dimethyl-3-oxa-bicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 94 an Olefine

a: Propen

10 µl 94 wurden in einem NMR-Röhrchen in 500 µl Aceton-d_6 gelöst und bei 0°C 5 min lang Propen durchgeleitet. Das NMR-Spektrum zeigte einen ca. 10-fachen Überschuß von Propen gegenüber 94 an.
Die Lösung wurde 60 min lang bei 0°C mit UV-Licht bestrahlt. Danach wurde Propen unter Durchleiten von Argon aus der Lösung vertrieben. Das NMR-Spektrum zeigte neben dem Dimeren 106 und der Ausgangsverbindung 94 keine weiteren Verbindungen.

Der Versuch wurde wiederholt, wobei Propen während der Bestrahlung (1,5 Std.) durch die Lösung geleitet wurde. Einziges Produkt war auch hier das Dimere 106.

b: Allen

7 µl 94 wurden in 500 µl Aceton-d_6 mit der etwa 5-fachen Menge an Allen versetzt und 30 min bei -78°C mit UV-Licht bestrahlt. Danach wurde Allen unter Durchleiten von Argon vertrieben. Im NMR-Spektrum waren neben dem Dimeren 106 keine weiteren Reaktionsprodukte zu sehen.

In ein NMR-Röhrchen wurden 500 µl Allen einkondensiert, 7 µl 94 zugegeben und die Lösung 15 min bei -78°C mit UV-Licht bestrahlt. Danach wurde das Allen verdampft, mit Aceton-d_6 aufgefüllt und NMR-spektroskopisch untersucht.
Ergebnis: 94 war zu ca. 35% dimerisiert, weitere Reaktionsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.

Darstellung von Allen[86])

Die Reaktion wurde in einem 100 ml-3-Halskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler durchgeführt.
In eine gerührte, siedende Suspension von 30 g Zinkstaub in 40 ml Ethanol und 8 ml Wasser wurden 26 g 1,2-Dichlorpropan getropft (1 Std.). Dabei war zum Sieden keine weitere Heizung notwendig. Das entstehende Gas wurde vom oberen Ende des Kühlers über eine Waschflasche mit Wasser und ein Trockenrohr mit $CaCl_2$ in eine Kühlfalle (-78°C) geleitet.

Ausbeute: ca. 7 g Allen (76% d. Th.), eine farblose, klare Flüssigkeit.
Das Produkt war rel. rein und wurde ohne Destillation für die Versuche eingesetzt.

Reaktion von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 94 mit Sauerstoff

Lösungen von 94, die mit Luft in Berührung kommen, reagieren quantitativ zu 3,4-Diacetylfuran 74 ab.
Der Nachweis erfolgte durch Vergleich von Massen-, ^{1}H-NMR- und IR-Spektrum mit authentischem Material.

NMR-Spektrum von 74: Abb. 32, Seite 78,
IR- und Massenspektrum: Seite 112, Abb. 48.

Reaktion bei tiefer Temperatur:
Durch eine Lösung von 15 µl 94 in 600 µl CD_2Cl_2 (NMR-Rohr) wurde bei -78°C eine Std. lang trockener Sauerstoff geleitet. Danach wurden bei tiefer Temperatur ^{1}H-NMR-Spektren angefertigt.
Bei -78°C lag nur die Ausgangsverbindung 94 vor. Erst nach Erwärmen auf -50°C konnte das langsame Entstehen von 74 beobachtet werden. Hinweise auf das Vorliegen einer Zwischenstufe lieferte das NMR-Spektrum nicht.
Da sich die Konzentration von 94 bei -43°C innerhalb von 5 min um etwa 10% verringerte, kann grob auf eine Halbwertszeit von etwa 30 min geschlossen werden (bei großem Sauerstoffüberschuß).

Weitere Reaktionen von 6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo-[3.2.0]hepta-1,4,6-trien 94

a: Proben von jeweils 10 µl 94 in 500 µl Aceton-d_6 oder $CDCl_3$ (NMR-Rohr) wurden mit 10 bis 20 mg Cyclopentadien, Pentadien, MSA, Acetylendicarbonsäuredimethylester oder Essigsäure versetzt und 3 Std. auf 60°C erwärmt. Nach Aufnahme von NMR-Spektren wurde noch 10 min auf 100°C erwärmt. Die Spektren lieferten keine Hinweise auf eine Reaktion von 94 mit den genannten Verbindungen.

b: 10 µl 94 in 500 µl $CDCl_3$ wurden in einem NMR-Röhrchen mit ca. 10 mg Tetracyanoethylen, gelöst in wenig $CDCl_3$, versetzt. Die Lösung verfärbte sich über grün und gelb zu einer rötlichen Farbe.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte bereits nach wenigen min das vollständige Abreagieren von 94 an. Neue Signale waren bei 7,50 ppm (s, 2H) und 1,80 ppm (s, 6H) zu sehen, neben kleineren, breiten Signalen bei hohem Feld.

c: 10 µl 94 in 500 µl CCl_4 wurden in einem NMR-Röhrchen mit einer Bromlösung (CCl_4) versetzt. Die Tropfen wurden sofort entfärbt. Das NMR-Spektrum zeigte neue Signale bei 7,15 ppm (s, 2H) und 2,30 ppm (s, 6H) neben kleineren Signalen zwischen 1,5 und 2,1 ppm.

d: Durch eine Lösung von 10 µl 94 in 500 µl CCl_4 wurde 10 min lang ein leichter HCl-Gasstrom geleitet. Das anschließend aufgenommene NMR-Spektrum weist durch zwei

Signale im aromatischen Bereich (7,0 u. 7,1 ppm) auf eine asymmetrische Verbindung und damit auf eine Addition von HCl an die Doppelbindung in 94 hin.
Die Signale im Bereich von 0,8 bis 2,0 ppm konnten nicht zugeordnet werden.

e: 25 µl 94 in 400 µl $CDCl_3$ (NMR-Röhrchen) wurden tropfenweise unter Schütteln mit einer Lösung von Jod in $CDCl_3$ versetzt, bis eine bleibende schwach-violette Färbung bestehen blieb. Das NMR-Spektrum zeigte vollständige Umwandlung der Ausgangsverbindung in das Dijodid 109 (Abb. 33, Seite 81).
Nach Abdampfen des Lösungsmittels mit Argon konnte ein Massenspektrum aufgenommen werden. 109 färbt sich an der Luft dunkel.
Massenspektrum von 109, m/e (%): 374 (0,1; M^+), 254 (14, J_2^+), 247 (63, M^+-J), 120 (100, M^+-2J), 91 (60), 65 (21), 63 (10), 51 (17), 50 (10), 39 (18).

109 wurde in DMSO gelöst, mit K-t-Bu. versetzt und leicht erwärmt; im NMR-Spektrum konnte dabei die Bildung von 6-Methyl-7-methylen-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien 102 beobachtet werden.

f: 9 µl 94 in 500 µl $CDCl_3$ (NMR-Röhrchen) wurden mit 11 µl Peressigsäure (40%) versetzt. Im anschließend aufgenommenen NMR-Spektrum konnten nur noch geringe Mengen an Ausgangsverbindung nachgewiesen werden. Neue Signale waren bei 7,2 und 7,5 ppm, sowie mehrere Signale zwischen

1,6 und 1,8; sowie ein Signal bei 2,4 ppm entstanden. Die Signale von Diacetylfuran 74 waren ebenfalls schwach vorhanden. Gleiche Verhältnisse entstanden bei der Reaktion mit m-Chlorperbenzoesäure.

4-Oxahepta-1,6-diin 17

13 g NaOH (0,32 mol) wurden pulverisiert und in einem 100 ml-Kolben mit Rückflußkühler mit 12 g 17 (Propargylalkohol)(0,21 mol) aufgeschlämmt (Magnetrührer). Innerhalb von 15 min wurden 25,5 g Propargylbromid (0,21 mol) zugetropft. Dabei erwärmte sich die Mischung zum Sieden. Zwischendurch wurden 20 ml Ether zugegeben, um die Suspensien rührbar zu halten. Anschließend wurde mit 50 ml Ether verdünnt und dekantiert. Der Rückstand wurde noch 2 mal mit Ether aufgeschlämmt und dekantiert. Die Etherlösung wurde 2 mal mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und nach dem Abziehen des Lösungsmittels destilliert.
Siedepunkt: 120 bis 125°C
Ausbeute: 14,5 g 17 (72% d. Th.), farblose, klare Flüssigkeit.

Massenspektrum, m/e (%): 93 (4, M^+-1), 65 (38), 64 (62), 40 (48), 39 (100), 38 (21), 36 (10).

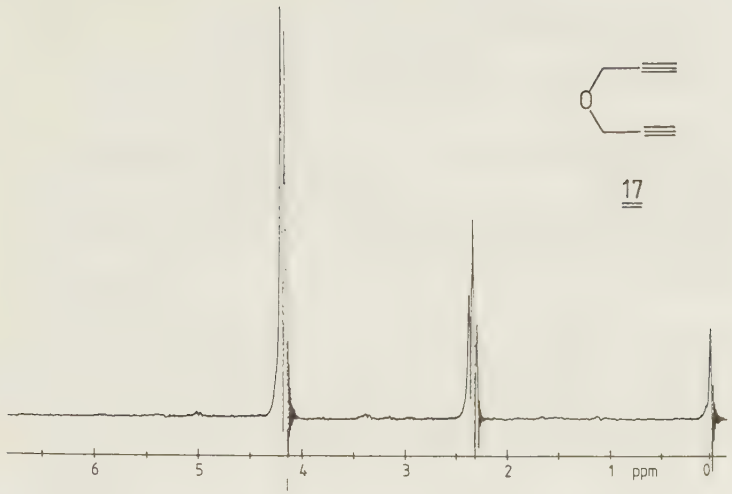


Abb. 63: ^{1}H-NMR-Spektrum von 17 (CCl_4, 60 MHz)

Abfangversuche mit 4-Oxahepta-1,6-diin 17

0,6 g K-t-Bu. (5,4 mmol) wurden in 10 ml trockenem, entgasten THF suspendiert und unter Rühren (Magnetrührer) mit einer Lösung aus 0.5 g Dipropargylether 17 (5,3 mmol) und 4 g trans-Propenylbenzol (34 mmol) in 5 ml THF versetzt. Dann wurde 10 min auf 64°C erwärmt und anschließend der größte Teil des Lösungsmittels am Rotatonsverdampfer abgezogen. Der Rest wurde mit 50 ml Wasser aufgenommen und 4 mal mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wurde noch 3 mal mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedampft. Danach wurde unter Vakuum (0,01 Torr) der Überschuß an Prope-

nylbenzol abdestilliert. Der Rückstand wurde gaschromatografisch untersucht.

Trennbedingungen: DC 200, 3%, 3 m, 190°C

Difurocyclooctadien 19: t_R = 3,5 min

Addukt 113: t_R = 5,8 min

Hinweise auf ein zweites Isomeres von 113 waren nicht vorhanden.

Die gleiche Reaktion wurde bei 0°C durchgeführt. Im Vergleich mit der Reaktion bei 64°C ergibt sich aus der GC-Analyse folgendes Verhältnis von 19 zu 113:

	19	:	113
0°C	1	:	1,85
64°C	1	:	0,56

Massenspektrum von 113, m/e (%): 212 (100, M^+), 197 (13), 183 (10), 121 (7), 94 (84), 91 (13), 77 (7), 66 (5), 65 (6), 43 (7), 39 (5).

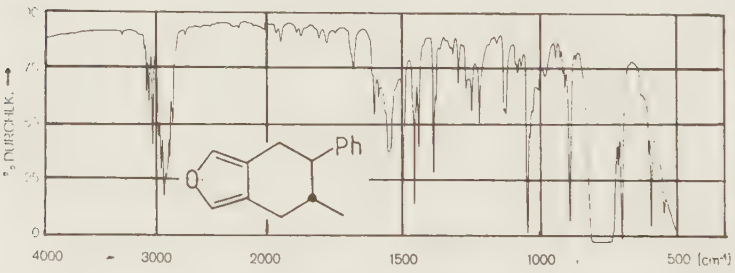


Abb. 64: IR-Spektrum von 113 (10% in CCl_4)

NMR-Spektrum von 113: Abb. 34, Seite 84.
NMR-Spektrum von 19 ($CDCl_3$, 60 MHz, ppm):
2,65 (s, 8H), 7,05 (s, 4H).

Trans-Zimtsäuremethylester und Fumarsäurediethylester lieferten in der gleichen Reaktion einen zähflüssigen Rückstand, der weder ein Abfangprodukt, noch das Dimere 19 enthielt.

Die mit cis-Propenylbenzol und Cyclohexen nach dem beschriebenen Verfahren durchgeführten Abfangversuche lieferten nur das Dimere 19 und kein Addukt mit dem Abfänger.

9. Literaturverzeichnis

1) R.B. Woodward, R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

2) L. Salem, C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972)

3) a: M. Diatkina, J. Syrkin, Acta Physicochim. U.R.S.S.; 21, 23 u. 641 (1956), zitiert in N.S. Hush, J. Polym. Sci. 11, 289 (1953)
b: A. Pullmann, G. Berthier, B. Pullmann, Bull. Soc. Chim. Fr. 15, 450 (1948)
c: G.J. Bleicher, D.D. Newkirk, J.C. Arnold, J. Am. Chem. Soc. 95, 2526 (1973)
d: N.C. Baird, J. Am. Chem. Soc. 94, 4941 (1972)

4) a: M. Biermann, Dissertation, Bochum 1977
b: M. Bartmann, Dissertation, Bochum 1980

5) a: W.R. Roth, G. Erker, Angew. Chem. 85, 510 (1973)
b: W.R. Roth, M. Heiber, G. Erker, Angew. Chem. 85, 511 (1973)
c: W.R. Roth, G. Erker, Angew. Chem. 85, 512 (1973)

6) W. Grimme, H.-J. Rother, Angew, Chem. 85, 512 (1973)

7) N.L. Bauld, C.-S. Chang, J. Am. Chem. Soc. 94, 7593 (1972)

8) K. Jelich, Dissertation, Bochum 1980

9) E. Heilbronner, H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. I, II, Verlag Chemie, Weinheim 1968

10) J.I. Brauman, W.C. Archie, Jr., J. Am. Chem. Soc. 94, 4262 (1972)

11) R. Huisgen, H. Seidl, Tetrahedron Lett. 1964, 3381

12) W.R. Roth, unveröffentlichte Ergebnisse

13) P.J. Garratt, S.B. Neoh, J. Am. Chem. Soc. 97, 3255 (1975)

14) S. Braverman, Y. Dewar, D. Segev, Tetrahedron Lett. 36, 3181 (1976)

15) P.J. Garratt, S.B. Neoh, J. Org. Chem. 44, 2667 (1979)

16) P.J. Garratt, Y.S.P. Cheng, E. Dominguez, S.B. Neoh, 1978, 691

17) F. Sondheimer, C.M. Bowes, D.F. Montecalvo, Tetrahedron Lett. 1973, 3181

18) S.Braverman, Y. Dewar, Tetrahedron Lett. 1978, 1493

19) B.T. Gillis, K.F. Schimmel, J. Org. Chem. 25, 2187 (1960)

20) M. Makosza, M. Fedorynski, Synth. Comm. 3, 305 (1973)

21) S. Braverman, D. Segev, J. Am. Chem. Soc. 96, 1245 (1974)

22) T. Laird, W.D. Ollis, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1972, 557

23) A.J. Bartlett, T. Laird, W.D. Ollis, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1974, 496

24) K. Skattebol, G.A. Abskharoun, T. Greibrokk, Tetrahedron Lett. 1973, 1367

25) W.v.E. Doering, A.K. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 76, 6162 (1954)

26) W.v.E. Doering, P.M. LaFlamme, Tetrahedron Lett. 1958, 75

27) P. Vogel, M. Hardy, Helv. Chim. Acta 57, 196 (1974)

28) H. Finkelstein, Ber. d. dt. Chem. Gesellch. 43, 1528 (1910)

29) a: D.M. Lemal, S.D. McGregor, J. Am. Chem. Soc. 88, 2858 (1966)
b: W.L. Mock, J. Am. Chem, Soc. 88, 2857 (1966)

30) M.P. Cava, A.A. Deana, J. Am. Chem. Soc. 89, 4266 (1959)

31) M.P. Cava, R.L. Shirley, J. Am. Chm. Soc. 82, 654 (1960)

32) D. Wittich, Diplomarbeit, Bochum 1977

33) M.P. Cava, M.J. Mitchell, A.A. Deana, J. Org. Chem. 25, 1481 (1960)

34) M.P. Cava, M.V. Lakshmikantham, M. Behforuoz, J. Org. Chem. 39, 206 (1974)

35) J.R. Du Manior, J.F. King, R.R. Fraser, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1972, 541

36) O. Diels, K. Alder, Liebigs Ann. 490, 251 (1931)

37) K. Alder, H.F. Rickert, Chem. Ber. 70, 1354 (1937)

38) M.J. Cook, E.J. Forbes, Tetrahedron 24, 4501 (1968)

39) E.C. Kornfeld, J. Org. Chem. 20, 1135 (1955)

40) E.R.H. Jones, R.G. Curtis, J. Heilbron, G.F. Woods, J. Chem. Soc. 1953, 457

41) S. Goldschmidt, A. Zoebelein, Ber. d. dt. Chem. Gesellsch. 94, 169 (1961)

42) J.J. McCullough, K.K. de Fonseka, A.J. Yarwood
J. Am. Chem. Soc. 101, 3277 (1979)

43) K.P.C. Vollhardt, R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc.
94, 8950 (1972)

44) K.P.C. Vollhardt, R.G. Bergman, J. Chem. Soc.,
Chem. Comm. 1973, 214

45) K.P.C. Vollhardt, R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc.
95, 7538 (1973)

46) M.B. D'Amore, B.G. Bergman, M. Kent, E. Hedaya,
J. Soc. Chem., Chem. Comm. 1972, 49

47) a: W.D. Huntsman, H.J. Wristers, J. Am. Chem. Soc.
89, 342 (1967)
b: W.D. Huntsman, H.J. Wristers, J. Am. Chem. Soc.
85, 3308, (1963)

48) H.A. Brune, H.P. Wolff, Tetrahedron 24, 4861 (1968)

49) R.G. Bergman, M.B. D'Amore, J. Am. Chem. Soc.
91, 5694 (1969)

50) R. Criegee, R. Huber, Chem. Ber. 103, 1855 (1970)

51) R.G. Bergman, T.J. Henry, J. Am. Chem. Soc.
94, 5103 (1972)

52) H.P. Figeys, M. Gelbcke, Tetrahedron Lett. 1970, 5139

53) S. Galaj, Y.-L. Pascal, Bull. Soc. Chim. Fr.
1972, 3979

54) L. Claisen, Chem. Ber. 44, 1161 (1911)

55) J.C. Lunt, F. Sondheimer, J. Chem. Soc. 1950, 3361

56) P.-L. Viquier, Chem. Zentralblatt 1909, II; 1420

57) M.M.J. Wiemann, M. Chaperon, Compt. Rend. 232, 2332 (1951)

58) R. Steppuhn, Diplomarbeit, Bochum 1979

59) R.G. Jones, M.J. Mann, J. Am. Chem. Soc. 75, 4048,(1953)

60) E.J. Corey, J.W. Suggs, Tetrahedron Lett. 1975, 2647

61) S. Holand, R. Epsztein, Synth. 1977, 706

62) D. Martin, A. Wiese, H.-J. Niclas, Angew. Chem. 79, 340 (1967)

63) T. Schmidt, Dissertation, Bochum 1972

64) W. Grimme, L. Schumachers, W.R. Roth, R. Breuckmann, Chem. Ber. 114, 3197 (1981)

65) a: G.L. Squires, Meßergebnisse und ihre Auswertung, De Gruyter, Berlin 1971
b: R.J. Cretanovic, D.L. Singleton, Int. J. Chem. Kin. 9, 481 (1977)
c: H.G. Zachmann, Mathematik für Chemiker, Verlag Chemie, Weinheim 1972
d: H. Margenau, G.M. Morphy, Die Mathematik für Physik und Chemie, Bd. 1, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt u. Zürich

66) C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 2, Elsevier Publishing, Amsterdam 1969

67) P.J. Robinson, K.A. Holbrook, Unimolecular Reactions, Wiley, London 1972

68) H. Eyring, J. Chem. Phys. 3, 107 (1953)

69) a: W.R. Roth, B.-P. Scholz, K. Jelich, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, Chem. Ber. 115, 1934, (1982)
b: B.-P. Scholz, Dissertation, Bochum 1982

70) M.P. Cava, Bull. Soc. Chem. (Fr.) 1959, 1744

71) M.P. Cava, M.J. Michell, Cyclobutadiene and Related Compounds, Academic Press, New York, London

72) J.D. Roberts, A. Streitwieser, C.M. Regan, J. Am. Chem. Soc. 74, 4579 (1952)

73) G. Maier, H.-O. Kalinowski, K. Euler, Angew. Chem. 94, 706 (1982)

74) R. Sustmann, persönliche Mitteilung

75) H. Huth, H. Straub, E. Müller, Liebigs Ann. 1973, 1893

76) a: A. Krebs, H. Schmalstieg, O. Jarchow, K.-H. Klaska, Tetrahedron Lett. 1980, 3171
b: A. Krebs, R. Kemper, H. Kimling, Liebigs Ann. 1979, 473

77) H. Irngartinger, N. Riegler, K.D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, Angew. Chem. 92, 214 (1980)

78) H.H. Fredman, J. Am. Chem. Soc. 83, 2195 (1961)

79) M.P. Cava, R.H. Schlessinger, J.P. Van Meter, J. Am. Chem. Soc. 86, 3173 (1964)

80) a: L.A. Paguette, R.H. Meisinger, R.E. Wingard, Jr., J. Am. Chem. Soc. 95, 2230 (1073)
b: L.A. Paguette. R.E. Wingard, Jr., R.H. Meisinger, J. Am. Chem. Soc. 93, 1047 (1971)

81) Organikum, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968

82) K. Bowden, I.M. Heilbron, E.R.H. Jones, B.C.L. Wedon, J. Chem. Soc. 1946, 39

83) V. Gergely, Z. Akhavin, P. Vogel, Helv. Chim. Acta 58, 871 (1975)

84) J.F.W. McOmie, Protective Groups in Organic Chemistry, Plenum Press, London 1973

85) E. Le Goff, J. Org. Chem. 29, 2048 (1964)

86) H.N. Cripps, E.F. Kiefer, Org. Synth. Coll. Vol. V, S. 22

Lebenslauf

1944	18. Februar, geboren als 2. Sohn des Wilhelm Wittich und seiner Ehefrau Margarete, geb. Keuchel in Niederkaufungen, Kreis Kassel
1950 - 1958	Volksschule Niederkaufungen
1958 - 1961	Chemielaborantenlehre bei Spinnfaser A.G., Kassel
1961 - 1963	Chemielaborant bei Spinnfaser A.G., Kassel
1961 - 1964	Berufsaufbauschule, Kassel, (Abendschule), Abschluß: Fachschulreife
1963 - 1968	Chemielaborant bei VW-Werk A.G., Kassel, unterbrochen durch:
1964 - 1965	18 Monate Wehrdienst
1968 - 1971	Studium an der Staatl. Ingenieur-Schule Essen, Fachrichtung Chemie, Abschluß: Ingenieur (grad.)
1971 - 1973	Chemie-Ingenieur bei Bergbau-Forschung G.m.b.H., Essen
1973	Wintersemester, Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum, Fachrichtung Chemie
1977	7. Juli, Erlangung des akademischen Grades Diplom-Chemiker nach Anfertigung der Diplom-Arbeit am Lehrstuhl für Org. Chemie I unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W.R. Roth
1977 - 1982	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für Org. Chemie I unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W.R. Roth